



**You have downloaded a document from  
RE-BUS  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Nieliniowe właściwości dielektryczne wybranych kryształów ferroicznych

**Author:** Seweryn Miga

**Citation style:** Miga Seweryn. (2009). Nieliniowe właściwości dielektryczne wybranych kryształów ferroicznych. Katowice : Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego.



Uznanie autorstwa - Użycie niekomercyjne - Bez utworów zależnych Polska - Licencja ta zezwala na rozpowszechnianie, przedstawianie i wykonywanie utworu jedynie w celach niekomercyjnych oraz pod warunkiem zachowania go w oryginalnej postaci (nie tworzenia utworów zależnych).



UNIwersYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

**Seweryn Miga**

**Nieliniowe  
właściwości dielektryczne  
wybranych  
kryształów ferroicznych**

**Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego  
Katowice 2009**





# **Nieliniowe właściwości dielektryczne wybranych kryształów ferroicznych**



NR 2688

Seweryn Miga

# **Nieliniowe właściwości dielektryczne wybranych kryształów ferroicznych**

Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego



Katowice 2009

Redaktor serii: Fizyka  
**Władysław Borgiel**

Recenzenci  
**Zbigniew Czapla, Czesław Pawlaczyk**

Publikacja będzie dostępna — po wyczerpaniu nakładu — w wersji internetowej:

Śląska Biblioteka Cyfrowa  
**[www.sbc.org.pl](http://www.sbc.org.pl)**

## Spis treści

1. Wstęp . . . . .	7
2. Krysztály ferroiczne . . . . .	9
2.1. Ferroelektryki . . . . .	11
2.2. Relaksory ferroelektryczne . . . . .	14
3. Materiały „sprytne” . . . . .	18
4. Termodynamiczny opis procesu polaryzacji elektrycznej . . . . .	20
5. Metoda pomiarowa . . . . .	25
5.1. Analiza harmoniczna prądu przesunięcia . . . . .	27
5.2. Układ pomiarowy . . . . .	31
5.3. Procedura pomiarowa . . . . .	32
5.4. Dobór warunków pomiaru . . . . .	36
6. Nieliniowe właściwości dielektryczne wybranych materiałów . . . . .	39
6.1. Siarczan trójglicyny . . . . .	39
6.2. Germanian ołowiu . . . . .	44
6.2.1. Germanian ołowiu niedomieszkowany . . . . .	44
6.2.2. Germanian ołowiu domieszkowany barem . . . . .	49
6.3. Tytanian baru . . . . .	53
6.4. Niobian strontowo-barowy (SBN) . . . . .	55
6.4.1. SBN niedomieszkowany . . . . .	56
6.4.2. SBN domieszkowany chromem . . . . .	63
6.4.3. SBN domieszkowany sodem . . . . .	66
6.5. PMN . . . . .	73
6.6. PLZT . . . . .	76



7. Podsumowanie . . . . .	81
8. Zakończenie . . . . .	86
9. Próbkki . . . . .	87
Bibliografia . . . . .	88
Summary . . . . .	93
Резюме . . . . .	94

No phase transition can take place without the effect of nonlinearity.  
(Przejście fazowe nie może zajść bez efektu nieliniowego)

Yoshihiro Ishibashi, 1998

## 1. Wstęp

Polaryzacja  $P$  dielektryka znajdującego się w silnym polu elektrycznym  $E$  może nie być liniową funkcją natężenia pola elektrycznego, lecz zależy także od wyższych potęg natężenia tego pola [1, 2]. Oznacza to, że podatność elektryczna  $\chi$  dielektryka zależy od natężenia pola elektrycznego. Zjawisko to nazwano nieliniowym efektem dielektrycznym (NDE). Badania nieliniowych właściwości dielektryków rozpoczęto przed prawie stu laty. Zaobserwowano wówczas zmianę podatności elektrycznej gazów pod wpływem przyłożonego stałego pola elektrycznego [3]. Następnie zjawisko to zaczęto badać również w cieczach [4]. Badania NDE mogą być źródłem informacji o oddziaływaniach między drobinami i dynamice drobin [2]. Także w ciałach stałych obserwuje się zależność podatności elektrycznej od natężenia pola elektrycznego. W przypadku ferroelektryków może się ona uwidaczniać nawet w postaci ferroelektrycznej pętli histerezy [5]. Dzięki analizie wpływu pola elektrycznego na podatność elektryczną lub polaryzację ferroelektryków możliwe jest wyznaczanie parametrów elektrycznego równania stanu opisującego badany układ [6]. Znajomość tych parametrów pozwala na stwierdzenie ciągłego lub nieciągłego charakteru ferroelektrycznego przejścia fazowego zachodzącego w badanym ferroelektryku [7]. W przypadku ciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego można ponadto wyznaczyć wykładniki krytyczne i tym samym określić, do jakiej klasy uniwersalności należy badany materiał [8, 9]. Efekty nieliniowe występują szczególnie silnie w otoczeniu przejść fazowych. Z tego powodu ich badanie przyczynia się do poznania natury tych przejść. Badanie nieliniowej odpowiedzi dielektrycznej może również służyć do eksperymentalnego testowania poprawności modeli teoretycznych, wyjaśniających właściwości ferroelektrycznych relaksorów [10]. Nieliniowa odpowiedź dielektryczna może ponadto zawierać informacje o symetrii badanego układu. W szczególności dotyczy ona występowania środka symetrii sieci krystalicznej badanego materiału lub jego braku [1].

Z przytoczonego tu krótkiego przedstawienia efektów nieliniowych wynika, że analiza nieliniowej odpowiedzi dielektrycznej jest niezwykle interesująca z poznawczego punktu widzenia. Należy również wspomnieć, że nieliniowe właściwości dielektryków znajdują liczne zastosowania praktyczne. Nieliniowe dielektryki są stosowane we wzmacniaczach małych sygnałów [11], mogą być również używane do budowy układów pamięci o gęstości zapisu danych wynoszącej nawet  $1,5 \text{ Tbitcal}^{-2}$  [12, 13]. Podstawowym jednak zastosowaniem nieliniowych dielektryków jest konstrukcja radiowych i mikrofalowych podzespołów elektronicznych, przestrzajanych stałym polem elektrycznym, takich jak: waraktory, oscylatory, filtry i przesuwniki fazowe [14—18].

Pierwszym celem niniejszej pracy jest zaprezentowanie oryginalnej metody pomiarowej, umożliwiającej równoczesne wyznaczenie zarówno zespolonej liniowej podatności elektrycznej, jak i zespolonych nieliniowych podatności elektrycznych wyższych rzędów. Pomiar zespolonych podatności, a nie tylko ich modułów pozwala na wyznaczenie znaków składowych podatności. Na podstawie znaku części rzeczywistej nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu w fazie paraelektrycznej możliwe jest stwierdzenie, czy obserwowane ferroelektryczne przejście fazowe ma ciągły, czy też nieciągły charakter. Kolejnym celem pracy jest prezentacja i porównanie nieliniowych właściwości dielektrycznych wybranych materiałów ferroicznych. Przedstawiono i porównano właściwości ferroelektryków, w których występują ciągłe lub nieciągłe ferroelektryczne przejścia fazowe, i ferroelektrycznych relaksorów. Spośród relaksorów wybrano do badań zarówno relaksory kanoniczne, czyli takie, w których nie występuje spontanicznie makroskopowe strukturalne przejście fazowe, jak i takie, w których spontaniczne przejście fazowe ma miejsce [19].

Pragnę podziękować Panu prof. dr. hab. Janowi Decowi za owocną współpracę i stymulujące dyskusje. Wdzięczny jestem również Panu dr. hab. Antoniemu Kani za pomoc i liczne dyskusje podczas przygotowywania rozprawy. Szczególne podziękowania za cenne uwagi pragnę złożyć Recenzentom Panom prof. dr. hab. Zbigniewowi Czapli i prof. dr. hab. Czesławowi Pawlacykowi.

Praca naukowa częściowo finansowana ze środków na naukę jako projekt badawczy nr N N507 455034.

## 2. Kryształy ferroiczne

Kryształy ferroiczne mogą mieć co najmniej dwa stany orientacyjne (ang. *orientation states*) lub domeny i pod wpływem odpowiedniej zewnętrznej „siły wymuszającej” mogą być pomiędzy tymi stanami przełączane [20]. Dowolne dwa stany orientacyjne mają taką samą lub enancjomorficzną strukturę krystaliczną, różnią się natomiast postacią wektora lub tensora charakterystycznej dla danego ferroika wielkości fizycznej. Zgodnie z definicją, ferroikami są ferromagnetyki, ferroelektryki i ferroelastyki. W ferromagnetykach stany orientacyjne różnią się spontanicznym momentem magnetycznym, w ferroelektrykach — polaryzacją spontaniczną, natomiast w ferroelastykach — spontaniczną deformacją. Przymiotnik „spontaniczny” podkreśla, że dana wielkość występuje samorzutnie i nie jest indukowana przez zewnętrzne oddziaływanie. Jednak, aby kryształ zaliczyć do ferroików, musi być możliwość przełączania pomiędzy jego stanami orientacyjnymi. Jeśli nie ma takiej możliwości, to kryształ nie jest ferroikiem. Na przykład ferroelektryki stanowią podzbiór szerszej klasy kryształów zwanych piroelektrykami. Wszystkie piroelektryki mają polaryzację spontaniczną, jednak nie we wszystkich polaryzacja ta może być przełączana, dlatego też nie wszystkie piroelektryki są ferroelektrykami. Przełączanie ferroelektryków odbywa się pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego, przełączanie ferromagnetyków — pod wpływem pola magnetycznego, a ferroelastyków — naprężenia mechanicznego. W przypadku braku zewnętrznych oddziaływań na ferroik wszystkie jego stany orientacyjne mają tę samą energię swobodną  $G$ . Zewnętrzne oddziaływanie powoduje jednak, że energie swobodne poszczególnych stanów orientacyjnych zaczynają się różnić. Dążenie do minimalizacji energii jest powodem przełączania ferroika pomiędzy jego różnymi stanami orientacyjnymi. Z dokładnością do wyrazów drugiego rzędu różnica energii swobodnych  $\Delta G$  dwóch stanów orientacyjnych ferroika wynosi [20]:

$$\begin{aligned}
\Delta G = & \Delta \varepsilon_{(s)ij} \sigma_{ij} + \Delta P_{(s)i} E_i + \Delta M_{(s)i} H_i \\
& + \frac{1}{2} \Delta s_{ijkl} \sigma_{ij} \sigma_{kl} + \frac{1}{2} \Delta \chi_{ij} E_i E_j + \frac{1}{2} \Delta \kappa_{ij} H_i H_j \\
& + \Delta d_{ijk} E_i \sigma_{jk} + \Delta Q_{ijk} H_i \sigma_{jk} + \Delta \alpha_{ij} H_i E_j
\end{aligned} \tag{1}$$

gdzie  $\Delta \varepsilon_{(s)ij}$ ,  $\Delta P_{(s)i}$ ,  $\Delta M_{(s)i}$ ,  $\Delta s_{ijkl}$ ,  $\Delta \chi_{ij}$ ,  $\Delta \kappa_{ij}$ ,  $\Delta d_{ijk}$ ,  $\Delta Q_{ijk}$  i  $\Delta \alpha_{ij}$  to odpowiednio różnice składowych spontanicznej deformacji  $\varepsilon_{(s)}$ , polaryzacji spontanicznej  $P_{(s)}$ , spontanicznego namagnesowania  $M_{(s)}$ , podatności elastycznej  $s$ , podatności elektrycznej  $\chi$ , podatności magnetycznej  $\kappa$ , współczynnika piezoelektrycznego  $d$ , współczynnika piezomagnetycznego  $Q$  i współczynnika magnetoelektrycznego  $\alpha$  w tych stanach. Natomiast do zewnętrznych oddziaływań zalicza się naprężenie mechaniczne  $\sigma_{ij}$ , natężenie pola elektrycznego  $E_i$  i natężenie pola magnetycznego  $H_i$ . Ferroiki, w których przełączanie następuje pod wpływem tylko jednego oddziaływania i różnica energii swobodnych  $\Delta G$  jest proporcjonalna do tego oddziaływania, są nazywane ferroikami pierwszego rzędu (ang. *primary ferroics*). Analizując równanie (1), widać, że są tylko trzy klasy takich ferroików — wymienione wcześniej ferromagnetyki, ferroelektryki i ferroelastyki. Gdy przełączanie wiąże się z wyrazami w równaniu (1), proporcjonalnymi do kwadratu pola lub iloczynu dwóch oddziaływań, wówczas mamy do czynienia z ferroikami drugiego rzędu (ang. *secondary ferroics*). Wobec tego, zgodnie z równaniem (1), jest sześć klas takich ferroików: ferrobielastyki ( $\Delta G \sim \sigma^2$ ), ferrobielektryki ( $\Delta G \sim E^2$ ), ferrobimagnetyki ( $\Delta G \sim H^2$ ), ferroelastoelektryki ( $\Delta G \sim \sigma E$ ), ferroelastomagnetyki ( $\Delta G \sim \sigma M$ ), ferromagnetoelektryki ( $\Delta G \sim H E$ ). Z równania (1) można również odczytać, jaką wielkością fizyczną różnią się stany orientacyjne ferroika. Jest to ta wielkość, od której różnicy składowych w poszczególnych stanach orientacyjnych zależy różnica energii  $\Delta G$ . Na przykład dla ferroelastyków jest to deformacja spontaniczna, dla ferrobielektryków podatność elektryczna, a dla ferromagnetoelektryków — współczynnik magnetoelektryczny. Dodając do równania (1) wyrazy trzeciego rzędu, można uzyskać definicje ferroików trzeciego rzędu [21]. Jednak trzeba zwrócić uwagę na to, że efekty związane z ferroikami wyższych rzędów są coraz słabsze i mogą być przesłaniane przez efekty niższych rzędów, jeśli takie występują.

Rozważano tu przełączanie ferroików pod wpływem odpowiedniej „zewnętrznej siły”. Nie jest to jednak jedyna możliwość ich przełączania. W przypadku pewnej grupy ferroelastyków możliwe jest samoistne przełączanie części kryształu na skutek ruchu ściany domenowej. W wyniku zmian temperatury kryształu spontaniczna deformacja sąsiednich domen ferroelastycznych może być różna. To z kolei może prowadzić do powstawania naprężeń mechanicznych w obszarze ścian domenowych oddzielających te domeny. Pod wpływem naprężeń mechanicznych ściana domenowa zmienia swe położenie, tak aby naprężenia zniknęły. Przewidziane teoretycznie „przełączanie termiczne” (ang. *thermal switching*) w ferroelastykach [22] zostało też potwierdzone eksperymentalnie [23, 24].

## 2.1. Ferroelektryki

Zgodnie z klasyfikacją przedstawioną na początku tego rozdziału, ferroelektryki są ferroikami pierwszego rzędu, w których jest możliwe przełączanie polaryzacji spontanicznej pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Wobec tego, zgodnie z równaniem (1), poszczególne stany orientacyjne — domeny ferroelektryczne różnią się między sobą kierunkiem/zwrotem wektora polaryzacji spontanicznej. Zależność polaryzacji ferroelektryka od natężenia pola elektrycznego jest silnienieliniowa i w fazie ferroelektrycznej wykazuje histerezę [5]. Obserwowana histereza jest wynikiem tego, że przełączanie domen ferroelektrycznych następuje dopiero po przekroczeniu granicznej wartości natężenia pola elektrycznego, zwanej polem koercji. Obecność przełączalnej polaryzacji spontanicznej narzuca na symetrię sieci krystalicznej takie wymagania, jak brak środka symetrii i istnienie osi polarnej. Warunki te spełnia jedynie dziesięć spośród trzydziestu dwóch klas krystalograficznych [25]. Podobnie jak to miało miejsce w przypadku polaryzacji spontanicznej, odpowiednia symetria sieci krystalicznej jest warunkiem koniecznym, ale niewystarczającym, aby kryształ wykazywał właściwości ferroelektryczne. W pewnej temperaturze, nazywanej temperaturą Curie —  $T_C$ , w wyniku strukturalnego przejścia fazowego może następować zmiana symetrii kryształu, prowadząca do zaniku właściwości ferroelektrycznych i przejścia kryształu do fazy paraelektrycznej. Podczas przejścia fazowego do fazy paraelektrycznej polaryzacja spontaniczna zanika. W przypadku większości ferroelektryków poniżej  $T_C$  występuje faza ferroelektryczna, natomiast powyżej tej temperatury mamy do czynienia z fazą paraelektryczną. Jednak w uwodnionym winianie sodowo-potasowym, nazywanym również solą Seignetta ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ), występują dwie fazy paraelektryczne: jedna w zakresie temperatury poniżej, a druga powyżej zakresu występowania fazy ferroelektrycznej [26]. Mamy tu więc do czynienia z dwiema temperaturami Curie. Znane są również ferroelektryki, w których faza paraelektryczna praktycznie nie występuje, ponieważ ich temperatura Curie jest zbliżona do temperatury topnienia. Przykładem takiego ferroelektryka jest niobian litu ( $\text{LiNbO}_3$ ) [25]. Natomiast kryształy  $\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{Al}(\text{SO})_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  ulegają rozkładowi zanim nastąpi przejście do fazy paraelektrycznej [27]. Strukturalne przejścia fazowe mogą występować również pomiędzy fazami ferroelektrycznymi. Taka sytuacja ma miejsce na przykład w tytanianie baru ( $\text{BaTiO}_3$ ), w którym obserwuje się trzy fazy ferroelektryczne [28]. Są to kolejno fazy o symetrii romboedrycznej, rombowej i tetragonalnej. Przejścia fazowe tytanianu baru pomiędzy fazami ferroelektrycznymi są nieciągłe. Również nieciągły charakter ma przejście fazowe między tetragonalną fazą ferroelektryczną a regularną fazą paraelektryczną.

W otoczeniu temperatury  $T_C$  zachowanie kryształu ferroelektrycznego może być opisane przez termodynamiczną teorię ferroelektrycznych przejść fazowych.

Teoria Landaua—Ginzburga—Devonshire’a (LGD) — teoria średniego pola, zakłada, że gęstość energii swobodnej  $F$  można przybliżyć, używając następującego szeregu potęgowego polaryzacji  $P$ :

$$F(E, P, T) = -EP + F_0 + \frac{1}{2}AP^2 + \frac{1}{4}BP^4 + \frac{1}{6}CP^6 + \dots, \quad (2)$$

gdzie  $E$  jest natężeniem zewnętrznego pola elektrycznego, natomiast  $F_0$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $C$  są to współczynniki zależne od temperatury [29, 30]. Przybliżenie to opisuje ferroelektryk makroskopowo-centrosymetryczny, czyli niemający wypadkowej polaryzacji. W przypadku braku środka symetrii i występowania wypadkowej polaryzacji w powyższym rozwinięciu powinny być dodatkowo uwzględnione wyrazy zawierające nieparzyste potęgi polaryzacji  $P$ . Znak współczynnika  $B$  zależy od rodzaju ferroelektrycznego przejścia fazowego. W przypadku ciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego współczynnik ten jest dodatni, natomiast gdy mamy do czynienia z nieciągłym przejściem fazowym, współczynnik  $B$  jest ujemny. O ile w przypadku ciągłego przejścia fazowego szereg może być ograniczony do wyrazu zawierającego  $P^4$ , o tyle dla nieciągłego przejścia fazowego konieczne jest uwzględnienie wyrazu zawierającego  $P^6$ . Współczynnik  $C$  musi być wówczas dodatni, by  $F$  było dodatnie dla  $P$  dążącego do nieskończoności. Jedną z cech ciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego jest zmniejszanie się w sposób ciągły aż do zera polaryzacji spontanicznej wraz ze zbliżaniem się do temperatury  $T_c$ . Natomiast podczas nieciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego polaryzacja spontaniczna zanika w  $T_c$  w sposób skokowy — nieciągły. Skokowa zmiana polaryzacji wymaga dostarczenia w temperaturze przejścia fazowego energii koniecznej do likwidacji dalekozasięgowego uporządkowania ferroelektrycznego. Prowadzi to do pobierania przez ferroelektryk ciepła podczas nieciągłej przemiany pomiędzy fazą ferroelektryczną a paraelektryczną. Ciepło to nazywa się ciepłem przemiany lub ciepłem utajonym (ang. *latent heat*). Ilość pobieranego ciepła jest proporcjonalna do kwadratu polaryzacji zanikającej w punkcie przemiany fazowej [7]. Pobieranie lub wydzielanie ciepła przemiany pozwala na współistnienie fazy ferroelektrycznej i paraelektrycznej w temperaturze nieciągłego przejścia fazowego. Podczas ciągłej ferroelektrycznej przemiany fazowej nie obserwuje się pobierania lub wydzielania ciepła.

W pobliżu ferroelektrycznego przejścia fazowego występuje szczególnie duża zmiana podatności elektrycznej. Temperaturowa zależność podatności elektrycznej ferroelektryka w fazie paraelektrycznej opisana jest prawem Curie—Weissa (CW) [25]. W przypadku ciągłego przejścia fazowego ma ono następującą postać:

$$\chi(T) = \frac{C}{T - T_c}, \quad (3)$$

gdzie  $C$  jest stałą Curie—Weissa. Dla nieciągłego przejścia fazowego temperaturę  $T_C$  należy zastąpić temperaturą Curie—Weissa  $T_0$ . Temperatura  $T_0$  jest niższa od  $T_C$ . Również w fazie ferroelektrycznej podatność elektryczna zmienia się w podobny sposób w miarę oddalania się od temperatury przejścia fazowego. Stała Curie—Weissa w fazie ferroelektrycznej jest mniejsza niż w fazie paraelektrycznej, dwukrotnie w przypadku ciągłego, a czterokrotnie dla nieciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego [7]. Warto zwrócić uwagę na fakt, że obecność struktury domenowej w fazie ferroelektrycznej może prowadzić do odstępstwa od prawa CW w tej fazie.

W tym rozdziale przedstawiono zarys termodynamicznej teorii ferroelektrycznych przejść fazowych, ponieważ właśnie ta teoria będzie wykorzystywana w dalszej części niniejszej pracy. Należy jednak pamiętać o tym, że jest to teoria statyczna. Opisuje zachowanie ferroelektryka w obecności stałego ewentualnie wolnozmiennego pola elektrycznego. Dynamiczne właściwości ferroelektryków mogą być natomiast wyjaśnione za pomocą teorii, która opiera się na analizie dynamiki sieci krystalicznej [25]. Zgodnie z zależnością Lyddane’a—Sachsa—Teller (równanie (4)), zachodzi prosty związek pomiędzy częstościami poprzecznych fononów optycznych ( $\omega_T$ ) i podłużnych fononów akustycznych ( $\omega_L$ ) a przenikalnością statyczną  $\varepsilon(0)$  i optyczną  $\varepsilon(\infty)$ :

$$\frac{\omega_T^2}{\omega_L^2} = \frac{\varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0)}. \quad (4)$$

Wzrost statycznej przenikalności elektrycznej w pobliżu przejścia fazowego będzie zgodnie z równaniem (4) związany ze spadkiem częstości jednego lub wielu fononów optycznych. Optyczne fonony o anomalnie niskiej i zależnej od temperatury częstości są nazywane miękkimi modami (ang. *soft mode*). Oczekuje się, że w temperaturze ciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego częstość miękkiego modu powinna spadać do zera, natomiast w fazie paraelektrycznej winna spełniać zależność:

$$\omega_T^2 \sim (T - T_C). \quad (5)$$

W temperaturze nieciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego nie oczekuje się spadku do zera częstości miękkich modów.



## 2.2. Relaksory ferroelektryczne

Niezwykle interesującą grupą materiałów są relaksory ferroelektryczne, mające trzy charakterystyczne cechy, takie jak [31]: (I) wysoka wartość maksymalnej podatności elektrycznej (przekraczająca 20 000), (II) silna zależność od częstotliwości pola pomiarowego zarówno temperatury  $T_m$ , w której podatność elektryczna osiąga wartość maksymalną, jak i samej wartości maksymalnej  $\chi_m$ , (III) brak makroskopowej przemiany fazowej w otoczeniu temperatury  $T_m$ . Wraz ze wzrostem częstotliwości pomiarowej zwiększa się  $T_m$ , natomiast obniża się wartość maksymalnej podatności elektrycznej. Relaksory ferroelektryczne mające wszystkie trzy wymienione cechy są nazywane relaksorami kanonicznymi [19]. Przykładami takich relaksorów są niobian magnezowo-ołowiowy  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN) [32] oraz roztwory tytanianu i cyrkonianu ołowiu domieszkowane lantanem  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$  (PLZT  $x/y/(1-y)$ ) [33]. W kanonicznych relaksorach nie obserwuje się makroskopowych przejść fazowych, nie oznacza to jednak, że nie występują w nich żadne zmiany strukturalne. W dostatecznie wysokich temperaturach relaksory te nie wykazują właściwości polarnych, podobnie jak to ma miejsce w fazie paraelektrycznej ferroelektryków. W tym zakresie temperatury zależność temperaturowa podatności elektrycznej jest opisana prawem Curie—Weissa. Podczas chłodzenia, po przekroczeniu temperatury Burnsa  $T_B$ , w relaksorach spontanicznie pojawiają się obszary polarne o niższej symetrii. Mają one rozmiary rzędu nanometrów, a ich polaryzacja może być całkowicie przypadkowa. Dzięki mobilności tych obszarów zachodzące w relaksorach procesy są ergodyczne. Poniżej temperatury Burnsa obecność obszarów polarnych powoduje, że zamiast prawa Curie—Weissa do opisu temperaturowej zależności podatności elektrycznej lepiej stosuje się następującą empiryczną zależność:

$$\frac{\chi_A}{\chi(T)} - 1 = \frac{(T - T_A)^2}{2\delta^2}, \quad (6)$$

gdzie  $T_A < T_m$ ,  $\chi_A < \chi_m$  i  $\delta$  są parametrami dopasowania [19]. Parametr  $\delta$  określa stopień rozmycia zależności  $\chi(T)$ .

W wyniku dalszego obniżania temperatury zmniejsza się coraz bardziej dynamika obszarów polarnych, aż w temperaturze zamrażania (ang. *freezing temperature*)  $T_f$  tracą one zupełnie swą mobilność. W wyniku zamrożenia obszarów polarnych relaksor przechodzi do stanu nieergodycznego. Należy podkreślić, że nawet po zamrożeniu obszarów polarnych średnia struktura sieci krystalicznej relaksora w dalszym ciągu ma środek symetrii. W przypadku wymienionych kanonicznych relaksorów o strukturze perowskitu średnia symetria jest regularna  $m\bar{3}m$  [19]. Dostatecznie silne pole elektryczne może spowodować zmianę stanu nieergodycznego na ferroelektryczny. Jest to stan trwały nawet po zaniku pola elek-

trycznego, które go wywołało. Dopiero powyżej temperatury  $T_C$  stan ferroelektryczny zanika. Temperatura ta jest bliska temperaturze zamrażania [19]. W relaksorach kanonicznych obie te temperatury są niższe od temperatury  $T_m$ .

Do opisu częstotliwościowej zależności położenia maksimum liniowej podatności elektrycznej ferroelektrycznych relaksorów używa się równania Vogela—Fulchera (VF) [34, 35]:

$$f_m = f_0 e^{-\frac{U}{k(T_m - T_f)}}, \quad (7)$$

gdzie  $T_m$  jest temperaturą, w której występuje maksimum dla częstotliwości pomiarowej  $f_m$ ,  $U$  jest energią aktywacji procesu, a  $k$  — stałą Boltzmanna. Z matematycznego punktu widzenia  $f_0$  jest częstotliwością, dla której  $T_m$  będzie dążyło do nieskończoności. Są to oczywiście nieosiągalne warunki dla realnych dielektryków. Zgodnie z równaniem VF, w miarę obniżania częstotliwości pomiarowej temperatura  $T_m$  będzie w sposób asymptotyczny dążyć do temperatury zamrażania  $T_f$ .

Wspólną cechą relaksorów ferroelektrycznych jest występujący w nich nieporządek. Lokalna zmiana składu chemicznego może prowadzić do zmian lokalnych temperatur  $T_C$  [32]. Rozkład temperatur przejść fazowych powoduje, że w procesie chłodzenia następują lokalne przejścia fazowe do fazy ferroelektrycznej. Najpierw zachodzą one w obszarach, które mają wyższą temperaturę Curie, a następnie kolejno w obszarach o niższych temperaturach  $T_C$ . Prowadzi to w naturalny sposób do powstawania ferroelektrycznych obszarów polarnych w niepolarnej matrycy paraelektrycznej. Rozkład lokalnych temperatur  $T_C$  powoduje, że nie obserwuje się ostrej zależności  $\chi(T)$ , lecz rozmytą wokół temperatury  $T_m$ . Jeżeli rozkład lokalnych temperatur  $T_C$  jest gaussowski, to  $\chi(T)$  dana jest wzorem (6) [36]. Kolejny model zakłada dodatkowo, że w zakresie wysokich temperatur nieuporządkowanie obszarów polarnych jest dynamiczne [31]. Zmiany uporządkowania obszarów polarnych są spowodowane ruchami cieplnymi. Jest to tzw. model superparaelektryka.

Właściwości ferroelektrycznych relaksorów mogą być również wyjaśnione na podstawie modelu bezładnych pól (RF) (ang. *random fields*) [37, 38]. Uważa się, że źródło tych wewnętrznych pól mogą stanowić lokalne fluktuacje składu chemicznego [37], domieszki, defekty punktowe sieci krystalicznej, naładowane elektrycznie dyslokacje, a w kryształach piezoelektrycznych także naprężenia mechaniczne spowodowane domieszkami i defektami [39]. W pierwszym takim modelu obecność RF wewnątrz kryształu jest przyczyną zmniejszania się dynamiki obszarów polarnych, co w konsekwencji może prowadzić do powstania domen ferroelektrycznych o wymiarach nanometrowych [37]. Domeny te są oddzielone od siebie ścianami domenowymi, wobec tego wypełniają całą objętość kryształu i brak jest w kryształach obszarów niepolarnych. W kolejnym modelu obecność

bezlądnych pól ma natomiast istotny wpływ na ograniczenie ferroelektrycznego uporządkowania dalekiego zasięgu. Pola te mogą nawet doprowadzić do zmiany stanu ferroelektrycznego w stan szkła spinowego lub do współistnienia obu tych stanów [38]. W ramach tego modelu również staje się możliwe istnienie odosobnionych obszarów ferroelektrycznych wewnątrz nieferroelektrycznej matrycy.

W omawianych modelach nie brano pod uwagę oddziaływań pomiędzy poszczególnymi obszarami polarnymi. Zakładano, że obszary te nie oddziałują na siebie. Uwzględnienie tego typu oddziaływań prowadzi do modelu losowych oddziaływań i bezładnych pól — RBRF (ang. *random bond — random field*). W analizie oddziaływań pomiędzy obszarami polarnymi istotna jest orientacja polaryzacji w poszczególnych obszarach. Jeżeli wektor polaryzacji może mieć tylko jeden kierunek, ale będzie mógł zmieniać swój zwrot, to do opisu takiego relaksora ma zastosowanie model Isinga losowych oddziaływań i bezładnych pól (IRBRF) [40]. Z kolei do opisu relaksorów, w których wektor polaryzacji w obszarach polarnych może przyjmować wiele dyskretnych położeń, zastosowano sferyczny model losowych oddziaływań i bezładnych pól — SRBRF (ang. *spherical random bond — random field*) [41]. W modelu tym założono, że zarówno zasięg oddziaływań, jak i wielkości pól mają gaussowskie rozkłady prawdopodobieństwa. Ponadto przyjęto, że poszczególne pola nie są z sobą wzajemnie skorelowane. Początkowo model ten opisywał jedynie przypadek statyczny i z tego powodu, jak stwierdzili jego autorzy, niektóre przewidywane w ramach statycznego modelu SRBRF efekty nie mogą być zaobserwowane w żadnym materiale [42, 43]. Wobec tego konieczne stało się uogólnienie tego modelu na przypadek dynamiczny. Zgodnie z dynamicznym modelem SRBRF, pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego obszary polarne mogą być przesunięte ze swych położeń równowagi. To z kolei prowadzi do modulowania przez to pole elektryczne oddziaływań pomiędzy poszczególnymi obszarami polarnymi. Dalsze próby uogólnienia tego modelu doprowadziły do uwzględnienia zmiany kształtu obszarów polarnych pod wpływem jednorodnego naprężenia sieci krystalicznej. Zmiana kształtu obszarów polarnych prowadzi do zmiany ich momentów dipolowych, a tym samym powoduje wystąpienie anizotropii w oddziaływaniach pomiędzy tymi obszarami [44].

Relaksory kanoniczne można nazwać wzorcowymi relaksorami. Bywają jednak materiały o bardzo podobnych do nich właściwościach niespełniające warunku braku makroskopowego przejścia fazowego [19]. W materiałach tych, również nazywanych relaksorami, ma miejsce spontaniczne strukturalne przejście fazowe pomiędzy fazą paraelektryczną a fazą ferroelektryczną. Podobnie, jak to miało miejsce w relaksorach kanonicznych, faza paraelektryczna wykazuje średnią symetrię centrosymetryczną. Lokalnie jednak występują w niej obszary polarne o niższej symetrii. Przykładami takich relaksorów są: niobian strontowo-barowy  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN  $x$ ), tantalán ołowiowo-skandowy  $\text{Pb}(\text{Sc}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_3$  (PST) i niobian ołowiowo-skandowy  $\text{Pb}(\text{Sc}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$  (PSN) [31, 45]. Należy zaznaczyć, że w PST i PSN spontaniczne przejście fazowe do fazy ferroelektrycznej

występuje jedynie w kryształach o uporządkowaniu podsieci zajmowanej przez kationy Sc i Ta lub Sc i Nb przekraczającym 90%. Natomiast w przypadku mniejszego uporządkowania brak jest takiego przejścia. Nieuporządkowane kryształy PST i PSN mają więc wszystkie cechy relaksorów kanonicznych.

Jak wspomniano wcześniej, pod wpływem silnego pola elektrycznego możliwe jest przejście kryształu z nieergodycznego stanu relaksorowego do stanu ferroelektrycznego. Interesujący jest tu problem wymuszenia przemiany ze stanu ferroelektrycznego do relaksorowego. W nieuporządkowanych materiałach o strukturze perowskitu taka transformacja jest możliwa pod wpływem odpowiednio wysokiego ciśnienia hydrostatycznego [46]. Ciśnienie to powoduje zmianę promienia korelacji oddziaływań pomiędzy polarnymi obszarami, prowadzącą do zaniku dalekozasięgowego uporządkowania ferroelektrycznego. Jednak nie jest to zjawisko ogólne. Wbrew oczekiwaniom w 0,7 PMN—0,3 PbTiO<sub>3</sub> stwierdzono brak możliwości wyindukowania takiego przejścia pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego [47].

O ile jednoznacznie jest określony wpływ stałego pola elektrycznego na ferroelektryczne relaksory, o tyle zupełnie inaczej przedstawia się to w przypadku zmiennego pola elektrycznego. Wpływ amplitudy zmiennego pola elektrycznego na właściwości ferroelektryków jest do tej pory stosunkowo mało zbadany. Pomiaru ceramiki PLZT x/65/36 wykazały, że dla małych zawartości lantanu zmiana amplitudy pola elektrycznego niezwykle silnie wpływa zarówno na maksymalną wartość przenikalności elektrycznej, jak i na temperaturę  $T_m$  [48]. Wraz ze wzrostem amplitudy pola pomiarowego następuje wzrost maksymalnej przenikalności i równoczesne przesuwanie  $T_m$  w kierunku niższych temperatur. Tak więc wzrost amplitudy pola elektrycznego ma podobny wpływ na odpowiedź dielektryczną, jak obniżanie częstotliwości elektrycznego pola pomiarowego. Jednak wpływ amplitudy pola pomiarowego jest znacznie silniejszy niż częstotliwości. Wraz ze wzrostem amplitudy zaobserwowano zmianę podatności elektrycznej dochodzącą do 1000% i zmianę  $T_m$  o 50 K [48].

### 3. Materiały „sprytne”

Do produkcji różnych przedmiotów i urządzeń wybiera się często materiały o odpowiednich, specyficznych dla danego zastosowania, właściwościach fizycznych. Oczekuje się od nich, że właściwości te pozostaną stałe lub co najwyżej ulegną bardzo małym modyfikacjom pod wpływem zmian zachodzących w otoczeniu tych przedmiotów. Na przykład od materiałów użytych do produkcji sztuców wymaga się, by były takie same zarówno przy jedzeniu potraw ciepłych, jak i zimnych. Jednak materiały o stałych (wolnozmiennych) właściwościach uniemożliwiają bezpośrednie użycie ich w bardziej wyrafinowanych zastosowaniach, czyli wymagających dostosowywania się materiału do warunków zewnętrznych.

Materiały „sprytne” (ang. *smart materials*) to materiały, które mają następujące podstawowe cechy [49]:

- zmieniają swe właściwości w sposób oczekiwany i efektywny pod wpływem zmian zachodzących w ich otoczeniu,
- mogą równocześnie pełnić funkcje czujnika i układu wykonawczego,
- zachowują swe właściwości nawet po podzieleniu ich na kilka części.

Materiały „sprytne” mogą też posiadać pamięć, może je cechować zdolność adaptacji i wielofunkcyjność. Nie są to jednak cechy konieczne do przynależności do tej grupy materiałów. Pierwsze dwie z wymienionych cech podstawowych mają różnego typu regulatory. Jednak po podzieleniu regulatora na części traci on swe właściwości. Z tego powodu regulatory nie są materiałami „sprytnymi”, zaliczają się natomiast do „sprytnych” struktur. Przykładem jednej z najprostszych „sprytnych” struktur jest tranzystor. Oczywiście po podzieleniu tranzystora na części traci on swe właściwości i staje się zupełnie bezużyteczny, czyli nie jest on materiałem „sprytnym”.

Klasyczne materiały charakteryzują się tym, że ich reakcja na zewnętrzne bodźce jest proporcjonalna do wielkości tych bodźców. Wobec tego materiały te

mają liniowe właściwości fizyczne. Na przykład, zgodnie z prawem Ohma, natężenie prądu płynącego przez drut miedziany jest proporcjonalne do napięcia elektrycznego przyłożonego do jego końców. Warunkiem koniecznym do tego, aby materiał mógł być „sprytny”, jest wykazywanie przez niego nieliniowych właściwości [49]. Oznacza to, że jakaś jego wielkość fizyczna powinna zależeć od oddziaływania zewnętrznego. Tym samym materiał może być przez to oddziaływanie przestrajany. Jeżeli pod wpływem pola elektrycznego zmieniają się właściwości materiału, to efekt taki nazywany jest przestrajalnością elektryczną (ang. *electrical tunability*) [50]. Przestrajanie może następować zarówno pod wpływem stałego, jak i zmiennego pola elektrycznego. Działanie wymienionych we wstępie elementów elektronicznych oparte jest na przestrajaniu z użyciem stałego pola elektrycznego. Przestrajanie za pomocą zmiennego pola elektrycznego do tej pory nie znalazło praktycznych zastosowań [50].

Omawiane w poprzednim rozdziale kryształy ferroiczne ze względu na ich nieliniowe właściwości są potencjalnymi materiałami „sprytnymi”. W praktycznych zastosowaniach możliwe jest również użycie ceramiek na bazie ferroicznych kryształów. Technologia uzyskiwania ceramiek jest o wiele prostsza od technologii uzyskiwania kryształów, ponadto stosunkowo łatwo można otrzymywać ceramiki o wymaganym kształcie. Oprócz kryształów i ceramiek również kompozyty składające się z ferroelektryków zatopionych w liniowym dielektryku o niskiej podatności dielektrycznej i znikomej nieliniowości elektrycznej wykazują jako całość elektryczną przestrajalność [51]. Interesującą cechą takich kompozytów jest zależność ich właściwości od sposobu rozmieszczenia w nich ferroelektryka. Oznacza to, że ta przestrajalność może być ustalona przez odpowiedni dobór kształtu i ilości ferroelektryka wewnątrz kompozytu. Tego typu prosta metoda projektowania i uzyskiwania materiałów o wymaganej przestrajalności ma niezwykle istotne znaczenie w zastosowaniach praktycznych.

## 4. Termodynamiczny opis procesu polaryzacji elektrycznej

Jedną z wielkości fizycznych, która wykazuje nieliniowe właściwości, jest podatność elektryczna  $\chi$ . Dla niskich natężeń pola elektrycznego  $E$  zależność wiążąca polaryzację dielektryka  $P$  i natężenie pola elektrycznego jest liniowa [2]:

$$P(E) = \varepsilon_0 \chi E, \quad (8)$$

jednak dla odpowiednio wysokich pól polaryzacja jest już nieliniową funkcją natężenia pola elektrycznego. Oznacza to, że podatność elektryczna staje się zależna od  $E$ . Wobec tego równanie (8) można zapisać w następującej postaci:

$$P(E) = \varepsilon_0 \chi(E) E. \quad (9)$$

Dla niezbyt silnych pól zależność podatności elektrycznej od natężenia pola elektrycznego może być zapisana za pomocą szeregu potęgowego:

$$\chi(E) = \chi_1 + \chi_2 E + \chi_3 E^2 + \dots, \quad (10)$$

gdzie  $\chi_1$  jest liniową,  $\chi_2$  — nieliniową drugiego rzędu,  $\chi_3$  — nieliniową trzeciego rzędu podatnością elektryczną [1, 2]. Po uwzględnieniu przedstawionej zależności  $\chi(E)$  równanie wiążące polaryzację dielektryka i natężenie pola elektrycznego przyjmuje następującą postać:

$$P(E) = \varepsilon_0 (\chi_1 E + \chi_2 E^2 + \chi_3 E^3 + \dots). \quad (11)$$

Równanie (11) definiuje liniową i nieliniowe podatności elektryczne. W ogólnym przypadku podatności elektryczne  $\chi_1$ ,  $\chi_2$  i  $\chi_3$  są tensorami odpowiednio dru-



giego, trzeciego i czwartego rzędu [1]. Jednak w przypadku odpowiednio zorientowanych próbek skalarna postać równania (11) jest poprawna i o wiele prostsza w zapisie od postaci tensorowej. Należy zwrócić uwagę na to, że niektórzy autorzy przed członem  $\chi_3 E^3$  w równaniu tym stosują znak minus [52]. Wobec tego podczas dyskusji dotyczącej znaku nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu należy mieć na względzie znak występujący w tym równaniu przed członem  $\chi_3 E^3$ .

Ze względu na warunki symetrii nieliniowa podatność elektryczna drugiego rzędu ( $\chi_2$ ) może być niezerowa jedynie w układach makroskopowo-niecentrosymetrycznych [1, 53]. Natomiast w układach makroskopowo-centrosymetrycznych, to jest takich, w których wypadkowa polaryzacja nie może występować, również nieliniowa podatność elektryczna drugiego rzędu ma wartość zerową. Z tego powodu pomiar  $\chi_2$  jest źródłem niezwykle cennej informacji o makroskopowej symetrii badanego materiału. Jednak niewiele prac prezentuje wyniki badań nieliniowej podatności elektrycznej drugiego rzędu w stałych dielektrykach [54, 55].

Niektóre cechy nieliniowych podatności elektrycznych wynikają z termodynamicznej teorii ferroelektrycznych przejść fazowych. Zgodnie z teorią LGD, gęstość energii swobodnej  $F$  ferroelektryka opisana jest równaniem (2). W stanie równowagi  $F$  osiąga wartość ekstremalną, czyli:

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0. \quad (12)$$

Wobec tego w stanie równowagi polaryzacja  $P$  jest związana z natężeniem zewnętrznego pola elektrycznego  $E$  przez następujące elektryczne równanie stanu:

$$E = AP + BP^3 + CP^5 + \dots \quad (13)$$

Występujący przed pierwszym nieliniowym członem w równaniu stanu współczynnik  $B$  nazywany jest współczynnikiem nieliniowości dielektrycznej. Do opisu rzeczywistych ferroelektryków może być wystarczające ograniczenie nieskończonego szeregu (13) tylko do dwóch pierwszych wyrazów. Takie właśnie równanie stanu będzie używane w niniejszej pracy do opisu ciągłych ferroelektrycznych przemian fazowych:

$$E = AP + BP^3. \quad (14)$$

Łatwo zauważyć, że zależność  $P(E)$  dana wzorem (11) może być traktowana jako przybliżone rozwiązanie powyższego równania stanu. Dalsze rozważania termodynamiczne prowadzą do wniosku, iż podczas ciągłej ferroelektrycznej przemiany fazowej nieliniowa podatność elektryczna trzeciego rzędu zmienia znak, natomiast podczas nieciągłej przemiany fazowej zmiana znaku nie występuje [56].



Dla obu tych typów przemian fazowych  $\chi_3$  jest dodatnie w fazie ferroelektrycznej. Natomiast  $\chi_3$  jest ujemne w fazie paraelektrycznej w przypadku ciągłej, a dodatnie dla nieciągłej ferroelektrycznej przemiany fazowej. Wobec tego analiza temperaturowej zależności  $\chi_3$  pozwala określić typ ferroelektrycznego przejścia fazowego. Choć te przewidywania teoretyczne są znane od dawna, do tej pory brak było doświadczalnych faktów potwierdzających tego typu zależności  $\chi_3$  dla kryształów, w których występuje ciągła ferroelektryczna przemiana fazowa.

Znajomość wartości podatności  $\chi_1$  i  $\chi_3$  umożliwia obliczenie współczynnika nieliniowości dielektrycznej  $B$ . W przypadku ciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego współczynnik  $B$  dany jest wzorem [56, 57]:

$$B = \begin{cases} \frac{1}{8\epsilon_0^3} \frac{\chi_3}{\chi_1^4} & \text{dla } T < T_c \\ -\frac{1}{\epsilon_0^3} \frac{\chi_3}{\chi_1^4} & \text{dla } T > T_c \end{cases}. \quad (15)$$

Należy zwrócić uwagę na różne pod względem wartości i znaku współczynniki liczbowe występujące w przytoczonym równaniu poniżej i powyżej temperatury przejścia fazowego  $T_c$ . Dla nieciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego, w obrębie fazy paraelektrycznej, również ma zastosowanie odpowiednia część równania (15) [56]. Dlatego też używając tego wzoru dla fazy paraelektrycznej, można obliczyć wartość współczynnika  $B$  bez żadnych założeń co do typu ferroelektrycznego przejścia fazowego. Dzięki temu na podstawie znaku współczynnika nieliniowości dielektrycznej  $B$  w fazie paraelektrycznej możliwe jest jednoznaczne określenie typu ferroelektrycznej przemiany fazowej.

Dla ciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego teoria skalowania przewiduje, że współczynnik  $B$  jest proporcjonalny do  $|\tau|^{\gamma-2\beta}$ , gdzie  $\tau = (T - T_c)/T_c$  jest temperaturą zredukowaną, a  $\beta$  i  $\gamma$  są wykładnikami krytycznymi [8]. Wykładnik  $\beta$  opisuje temperaturową zależność polaryzacji spontanicznej  $P_s \sim |\tau|^\beta$  dla  $T < T_c$ , natomiast wykładnik  $\gamma$  — temperaturową zależność liniowej podatności elektrycznej  $\chi_1 \sim |\tau|^{-\gamma}$ . W ramach teorii średniego pola wykładniki krytyczne  $\beta$  i  $\gamma$  mają wartości  $\beta = 0,5$  i  $\gamma = 1$ . W tym przypadku  $\gamma - 2\beta$  jest równe zero. Dlatego w pobliżu temperatury ciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego, do opisu którego stosuje się teorię średniego pola, współczynnik  $B$  powinien być niezależny od temperatury zarówno w fazie paraelektrycznej, jak i ferroelektrycznej.

Współczynnik nieliniowości  $B$  może być również używany do opisu nieliniowych właściwości dielektrycznych relaksorów [58]. Jednak w tym wypadku wygodniejsze jest użycie współczynnika  $a_3$ , określonego następującym równaniem [59]:

$$a_3 = -\frac{1}{\epsilon_0^3} \frac{\chi_3}{\chi_1^4}. \quad (16)$$

W przeciwieństwie do  $B$ , którego zależność funkcyjna od  $\chi_1$  i  $\chi_3$  jest różna poniżej i powyżej  $T_C$ , współczynnik  $a_3$  jest określony w ten sam sposób w całym zakresie temperatury. Do jego obliczenia nie jest wymagana znajomość wartości temperatury przejścia fazowego. W przypadku kanonicznych relaksorów, takich jak  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})$ , w których nie występuje makroskopowe spontaniczne przejście fazowe, brak jest również temperatury przejścia fazowego. Tego typu współczynnik wcześniej był używany do opisu właściwości nieliniowych szkieł dipolowych [60]. Porównując równania (15) i (16), można podać następującą zależność pomiędzy współczynnikami  $B$  i  $a_3$  w otoczeniu temperatury ciągłej ferroelektrycznej przemiany fazowej:

$$a_3 = \begin{cases} -8B & \text{dla } T < T_C \\ B & \text{dla } T > T_C \end{cases}. \quad (17)$$

W tym przypadku w fazie paraelektrycznej współczynniki  $B$  i  $a_3$  są tożsame, natomiast w fazie ferroelektrycznej  $a_3$  ma przeciwny do  $B$  znak i wartość bezwzględną ośmiokrotnie większą niż  $B$ . Również dla nieciągłej ferroelektrycznej przemiany fazowej w fazie paraelektrycznej współczynniki te są sobie równe. W fazie ferroelektrycznej dla nieciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego brak jest bezpośredniej, analitycznej zależności pomiędzy współczynnikami  $a_3$  i  $B$ . W równaniu (16) znajduje się stały współczynnik  $-1/\varepsilon_0^3$  związany z wyborem jednostek. W niektórych publikacjach jest on pomijany [61, 62, 63]. Nie ma to jednak wpływu na charakter temperaturowych zmian współczynnika  $a_3$ , a jedynie na jego wartości liczbowe oraz wymiar. Na podstawie wymiaru prezentowanych danych można się zorientować, jaką definicję współczynnika  $a_3$  używają autorzy różnych prac. Pozwala to na porównanie jakościowe, a także ilościowe prezentowanych wyników. Zdarzają się jednak też publikacje, w których wartości tego współczynnika są podawane w jednostkach umownych [41].

Analiza temperaturowej zależności współczynnika  $a_3$  umożliwia testowanie różnych modeli teoretycznych opisujących właściwości materiałów relaksorowych. Na przykład teoria skalowania przewiduje dla szkieł spinowych lub dipolowych, że temperaturowa zależność współczynnika  $a_3$  powyżej temperatury zamrażania  $T_f$  jest następująca [59]:

$$a_3 \sim (T - T_f)^{-\gamma_3}, \quad (18)$$

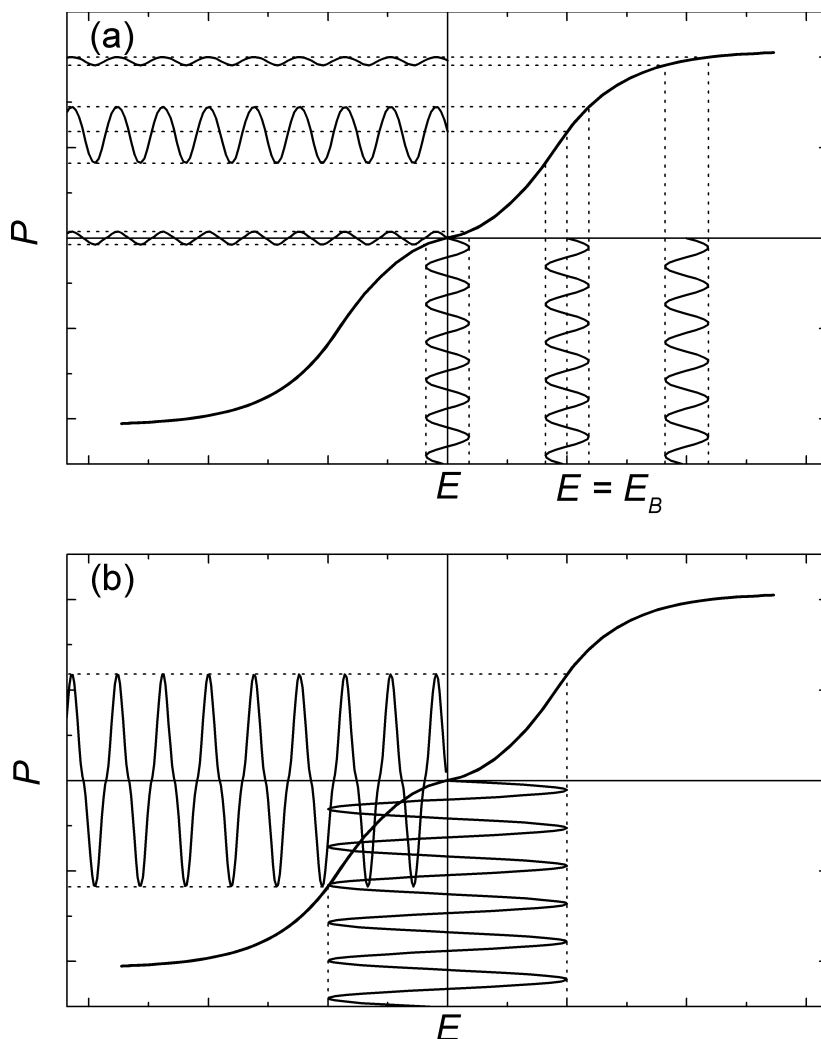
gdzie wykładnik krytyczny  $\gamma_3$ , opisujący temperaturową zależność nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu  $\chi_3 \sim (T - T_f)^{-\gamma_3}$ , jest większy od zera [64]. Wobec tego oczekuje się rozbieżności do nieskończoności współczynnika  $a_3$  w temperaturze zamrażania szkła. Natomiast obecność bezładnych pól elektrycznych likwiduje tę rozbieżność [41]. W przypadku pól o niskim natężeniu na temperaturowej zależności  $a_3$  powinno być obserwowane w temperaturze zamrażania ostre

maksimum, a z kolei wysokie natężenie pól prowadzi do monotonicznej zmiany współczynnika  $a_3$  w otoczeniu  $T_f$ .

Analiza temperaturowych zależności nieliniowych podatności  $\chi_2$  i  $\chi_3$ , współczynnika nieliniowości  $B$  czy współczynnika  $a_3$  jest jednak możliwa dopiero po uzyskaniu odpowiednich danych eksperymentalnych.

## 5. Metoda pomiarowa

Pomiary nieliniowych właściwości dielektrycznych można przeprowadzić korzystając z różnych technik pomiarowych. Jedną z metod jest pomiar zależności podatności elektrycznej próbki od natężenia stałego pola elektrycznego [65]. W tej metodzie, przedstawionej schematycznie na rys. 1a, do próbki przykładają się równocześnie dwa pola elektryczne: stałe pole o dużym natężeniu  $E_B$  (ang. *bias field*) i zmienne pole pomiarowe o małej amplitudzie. Pomiary wykonuje się przy stałej amplitudzie pola zmiennego dla różnych, ustalonych wartości pola  $E_B$ . Natężenie stałego pola elektrycznego może być większe od pola koercji badanego materiału, dlatego stałe pole może nie tylko zmieniać, lecz nawet indukować stan polarny badanej próbki. Jest to bardzo poważny mankament tej metody pomiarowej. Wady tej jest natomiast pozbawiona metoda przedstawiona schematycznie na rys. 1 b. Stosuje się w niej tylko jedno zmienne, harmoniczne pole pomiarowe. Amplituda zmian pola elektrycznego w takim pomiarze powinna być na tyle duża, by indukowana przez to pole zmiana polaryzacji próbki była nieharmoniczna. Jednak amplituda ta może być mniejsza od wartości pola koercji badanego materiału. Analiza harmoniczna zmian polaryzacji spowodowanych harmonicznym polem elektrycznym pozwala wyznaczyć liniową i nieliniowe podatności elektryczne. Zazwyczaj za pomocą tej metody mierzy się jedynie wartości bezwzględne tych wielkości [66, 67]. Należy zwrócić uwagę na fakt, że w ogólnym przypadku podatności elektryczne rzeczywistych materiałów są wielkościami zespolonymi. Wobec tego wyznaczone wartości bezwzględne podatności elektrycznych mogą znacznie się różnić od ich części rzeczywistych. Zawsze jednak wartość bezwzględna podatności elektrycznej materiałów stratnych jest dodatnia i większa od jej części rzeczywistej. Niestety, poprawny pomiar składowych zespolonych podatności elektrycznych jest trudny. Świadczy o tym między innymi publikowanie jedynie wartości bezwzględnej części rzeczywistej nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu  $\chi_3$  [10].



Rys. 1. Ilustracja metod pomiaru nieliniowych podatności elektrycznych: z równoczesnym użyciem słabego sinusoidalnego pola pomiarowego i pola stałego  $E_B$  (a) lub tylko silnego sinusoidalnego pola pomiarowego (b)

Oryginalna, opracowana przez nas metoda pomiarowa [68], umożliwiająca wyznaczenie zespolonej liniowej podatności i zespolonych nieliniowych podatności, opiera się na analizie harmonicznego zmian polaryzacji próbki pod wpływem wystarczająco silnego harmonicznego pola pomiarowego, tak jak to schematycznie przedstawiono na rys. 1 b. Pomiar zespolonych nieliniowych podatności pozwala następnie na analizę ich części rzeczywistych, do których odnoszą się rozważania przytoczone w poprzednim rozdziale.

## 5.1. Analiza harmoniczna prądu przesunięcia

Jeżeli do dielektrycznej próbki przyłoży się zmienne pole pomiarowe  $E(t)$ , to równanie (11) można zapisać w postaci ogólnej:

$$P(t) = \varepsilon_0 \sum_{i=1}^n \chi_i E^i(t). \quad (19)$$

W szeregu tym uwzględniono zarówno wyrazy parzyste, jak i nieparzyste. Dzięki temu równanie (19) może być stosowane w fazach centosymetrycznych i niecentosymetrycznych. O ile w fazach makroskopowo-centosymetrycznych wyrazy o indeksach parzystych są zerowe, o tyle w fazach polarnych mają wartości niezerowe. Zazwyczaj szereg z równania (19) ogranicza się do trzech pierwszych wyrazów ( $n = 3$ ), jednak w przypadku silnienieliniowych materiałów takie przybliżenie jest niewystarczające. Zaniedbanie wyrazów wyższych rzędów może prowadzić do otrzymania niepoprawnych wyników pomiarowych [10]. Aby zapewnić rzetelność i wiarygodność pomiarów, uwzględniono siedem pierwszych wyrazów z równania (19) ( $n = 7$ ). Jeżeli do próbki przyłoży się zmienne harmoniczne pole elektryczne  $E(t)$  o amplitudzie  $E_0$  i częstotliwości kołowej  $\omega$ :

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t), \quad (20)$$

z równań (19) i (20) dla  $n = 7$  otrzymamy:

$$\begin{aligned} P(t) = \varepsilon_0 [ & E_0^1 \chi_1 \sin^1(\omega t) \\ & + E_0^2 \chi_2 \sin^2(\omega t) \\ & + E_0^3 \chi_3 \sin^3(\omega t) \\ & + E_0^4 \chi_4 \sin^4(\omega t) \\ & + E_0^5 \chi_5 \sin^5(\omega t) \\ & + E_0^6 \chi_6 \sin^6(\omega t) \\ & + E_0^7 \chi_7 \sin^7(\omega t) ]. \end{aligned} \quad (21)$$

Po przekształceniu tego równania uzyskujemy zależność  $P(t)$  (22). Jak widać z równania (22), w przypadku nieliniowych materiałów ich polaryzacja zmienia się nie tylko z częstotścią przykładanego harmonicznego pola elektrycznego  $\omega$ , lecz także z częstotściami będącymi jej wielokrotnościami. Na pierwszy rzut oka może dziwić występująca w równaniu (22) stała składowa polaryzacji. Składowa ta jednak zależy od nieliniowych podatności elektrycznych wyłącznie o parzystych indeksach. Podatności te są niezerowe jedynie wtedy, gdy próbka ma wypadkową polaryzację. Ta stała składowa polaryzacji jest po prostu średnią wypadkową polaryzacją próbki.

$$\begin{aligned}
P(t) = \varepsilon_0 [ & + \frac{15}{16} \chi_6 E_0^6 + \frac{3}{8} \chi_4 E_0^4 + \frac{1}{2} \chi_2 E_0^2 \\
& + (\frac{35}{64} \chi_7 E_0^7 + \frac{5}{8} \chi_5 E_0^5 + \frac{3}{4} \chi_3 E_0^3 + \chi_1 E_0) \sin(\omega t) \\
& - (\frac{15}{32} \chi_6 E_0^6 + \frac{1}{2} \chi_4 E_0^4 + \frac{1}{2} \chi_2 E_0^2) \cos(2\omega t) \\
& - (\frac{21}{64} \chi_7 E_0^7 + \frac{5}{16} \chi_5 E_0^5 + \frac{1}{4} \chi_3 E_0^3) \sin(3\omega t) \\
& + (\frac{3}{16} \chi_6 E_0^6 + \frac{1}{8} \chi_4 E_0^4) \cos(4\omega t) \\
& + (\frac{7}{64} \chi_7 E_0^7 + \frac{1}{16} \chi_5 E_0^5) \sin(5\omega t) \\
& - \frac{1}{32} \chi_6 E_0^6 \cos(6\omega t) \\
& - \frac{1}{64} \chi_7 E_0^7 \sin(7\omega t) ].
\end{aligned} \tag{22}$$

Ze zmianą polaryzacji dielektryka wypełniającego kondensator o powierzchni elektrod  $S$  pod wpływem przykładanego zewnętrznego pola elektrycznego związany jest przepływ prądu  $I$  danego następującym równaniem:

$$I(t) = S \frac{dD(t)}{dt}, \tag{23}$$

gdzie  $D = P + \varepsilon_0 E = \varepsilon_0 (\chi + 1) E$  jest indukcją elektryczną. Wobec tego z równań (22) i (23) otrzymamy równanie (24).

Całkowity prąd związany ze zmianą polaryzacji próbki, opisany tym równaniem, zawiera siedem składowych harmoniczných  $I_i$ . Ponieważ każda ze składowych prądu  $I_i$  jest liniowo zależna od podatności  $\chi_i$ , otrzymujemy układ siedmiu równań liniowych, łączących z sobą te wielkości. Rozwiązując ten układ równań względem  $\chi_i$  i przyjmując  $E_0 = U_0/d$ , gdzie  $U_0$  jest amplitudą napięcia przykładanego do próbki, a  $d$  jej grubością, otrzymamy zależności  $\chi_i$  od amplitud składowych harmoniczných  $I_i$  prądu (25).

Zestaw równań (25) pozwala na obliczenie wartości zarówno liniowej, jak i nieliniowych podatności elektrycznych wyższych rzędów na podstawie łatwo mierzalnych wielkości fizycznych, takich jak wymiary próbki, amplituda przykładanego napięcia pomiarowego oraz amplitud harmoniczných prądu przesunięcia. Warto zwrócić uwagę na to, że podatności elektryczne o nieparzystych indeksach są zależne tylko od amplitud harmoniczných prądu o nieparzystych indeksach, natomiast podatności o parzystych indeksach zależą wyłącznie od amplitud harmoniczných o parzystych indeksach. Ponadto podatności zależą jedynie od harmoniczných prądu o indeksach nie mniejszych niż indeks danej podatności. Na

przykład  $\chi_3$  zależy od  $I_3$ ,  $I_5$  i  $I_7$ , nie zależy natomiast od  $I_1$  ani żadnej parzystej harmonicznej prądu.

$$\begin{aligned}
 I(t) = & \underbrace{\varepsilon_0 S \omega \left( \frac{35}{64} E_0^7 \chi_7 + \frac{5}{8} E_0^5 \chi_5 + \frac{3}{4} E_0^3 \chi_3 + E_0 (\chi_1 + 1) \right)}_{I_1} \cos(\omega t) \\
 & + \underbrace{\varepsilon_0 S \omega \left( \frac{15}{16} E_0^6 \chi_6 + E_0^4 \chi_4 + E_0^2 \chi_2 \right)}_{I_2} \sin(2\omega t) \\
 & - \underbrace{\varepsilon_0 S \omega \left( \frac{63}{64} E_0^7 \chi_7 + \frac{15}{16} E_0^5 \chi_5 + \frac{3}{4} E_0^3 \chi_3 \right)}_{I_3} \cos(3\omega t) \\
 & - \underbrace{\varepsilon_0 S \omega \left( \frac{3}{4} E_0^6 \chi_6 + \frac{1}{2} E_0^4 \chi_4 \right)}_{I_4} \sin(4\omega t) \\
 & + \underbrace{\varepsilon_0 S \omega \left( \frac{35}{64} E_0^7 \chi_7 + \frac{5}{16} E_0^5 \chi_5 \right)}_{I_5} \cos(5\omega t) \\
 & + \underbrace{\varepsilon_0 S \omega \frac{3}{16} E_0^6 \chi_6}_{I_6} \sin(6\omega t) \\
 & - \underbrace{\varepsilon_0 S \omega \frac{7}{64} E_0^7 \chi_7}_{I_7} \cos(7\omega t). \quad (24)
 \end{aligned}$$

Dotychczasowe rozważania prowadzono dla bezstratnego, nieprzewodzącego dielektryka. Jednak równania (25) umożliwiają uogólnienie otrzymanego wyniku na przypadek stratnego i/lub przewodzącego dielektryka. W tym celu należy uwzględnić rzeczywiste przesunięcie fazowe prądu w stosunku do przykładanego pola elektrycznego. Jeżeli do tych równań zamiast amplitud harmonicznych  $I_i$  zostaną podstawione zespolone wartości składowych harmonicznych prądu  $I_i^*$ , to równania te pozwolą na obliczenie zarówno zespolonej liniowej, jak i zespolonych nieliniowych podatności elektrycznych. W tym miejscu należy zwrócić uwagę na uwzględnienie przesunięcia fazowego pomiędzy płynącym prądem a przykładanym napięciem pomiarowym. Z równań (20) i (24) wynika, że nieparzyste składowe harmoniczne prądu przesunięcia, dla bezstratnego i nieprzewodzącego dielektryka, są przesunięte w fazie o  $\pi/2$  w stosunku do przykładanego pola elektrycznego, natomiast parzyste składowe harmoniczne nie są przesunięte w fazie. Wobec tego, jeżeli przez  $\Psi_i^*$  oznaczmy zespoloną liczbę obliczoną z odpowiedniego równania (25), po wstawieniu do niego zespolonych wartości  $I_i^*$ , to skła-



$$\begin{aligned}
\chi_1 &= \frac{1}{\varepsilon_0 S \omega} \left( \frac{d}{U_0} \right)^1 (J_1 + J_3 + J_5 + J_7) - 1, \\
\chi_2 &= \frac{1}{\varepsilon_0 S \omega} \left( \frac{d}{U_0} \right)^2 (J_2 + 2J_4 - 3J_6), \\
\chi_3 &= \frac{1}{\varepsilon_0 S \omega} \left( \frac{d}{U_0} \right)^3 \left( -\frac{4}{3} J_3 - 4J_5 - 8J_7 \right), \\
\chi_4 &= \frac{1}{\varepsilon_0 S \omega} \left( \frac{d}{U_0} \right)^4 (-2J_4 + 8J_6), \\
\chi_5 &= \frac{1}{\varepsilon_0 S \omega} \left( \frac{d}{U_0} \right)^5 \left( \frac{16}{5} J_5 + 16J_7 \right), \\
\chi_6 &= \frac{1}{\varepsilon_0 S \omega} \left( \frac{d}{U_0} \right)^6 \left( -\frac{16}{3} J_6 \right), \\
\chi_7 &= \frac{1}{\varepsilon_0 S \omega} \left( \frac{d}{U_0} \right)^7 \left( -\frac{64}{7} J_7 \right),
\end{aligned} \tag{25}$$

dowe  $\chi_i'$  i  $\chi_i''$  odpowiednio: liniowej i nieliniowych podatności elektrycznych ( $\chi_i^* = \chi_i' - i\chi_i''$ ) o indeksach nieparzystych dane są zależnościami:

$$\begin{aligned}
\chi_i' &= \text{Im}(\Psi^*) \\
\chi_i'' &= \text{Re}(\Psi^*).
\end{aligned} \tag{26}$$

Natomiast w przypadku indeksów parzystych zależności te są następujące:

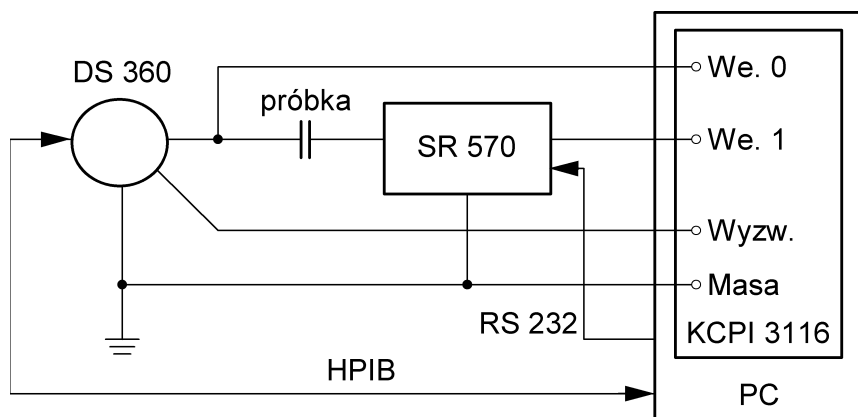
$$\begin{aligned}
\chi_i' &= \text{Re}(\Psi^*) \\
\chi_i'' &= \text{Im}(\Psi^*).
\end{aligned} \tag{27}$$

Otrzymane równania pozwalają obliczyć nie tylko zespolone wartości  $\chi_i^*$  o nieparzystych indeksach, lecz także zespolone wartości  $\chi_i$  o indeksach parzystych, które są niezerowe dla próbek o wypadkowej niezerowej polaryzacji. Dzięki rozwinięciu szeregu (19) do siódmego wyrazu został uwzględniony wpływ wyższych składowych harmonicznych prądu na wartości podatności elektrycznych o niższych indeksach. Liczba użytych do obliczeń składowych harmonicznych nie może być jednak ustalona w sposób arbitralny. Powinna być dostosowana do konkretnej nieliniowej odpowiedzi dielektrycznej badanego materiału. W przypadku małej nieliniowości próbki amplitudy wyższych harmonicznych będą niewielkie. Tym samym ich wkład w całkowity mierzony prąd będzie mały. Powoduje to, że ich pomiar będzie obciążony dużą niepewnością. Dlatego uwzględnianie zbyt wyso-

kich harmonicznych o niskiej amplitudzie zamiast poprawiać, może pogarszać precyzję wyznaczenia podatności elektrycznych.

## 5.2. Układ pomiarowy

W przedstawionej metodzie pomiarowej w celu wyznaczenia liniowej i nieliniowych podatności elektrycznych, zgodnie z równaniami (25), wymagany jest pomiar prądu płynącego przez próbkę, do której przykładane jest harmoniczne napięcie pomiarowe. Ze względu na to, że pomiar opiera się na analizie składowych harmonicznych prądu generowanych w wyniku nieliniowości próbki źródło zmiennego napięcia pomiarowego powinno mieć jak najmniejszą zawartość składowych harmonicznych. Warunki te spełnia generator funkcyjny DS360 (Stanford Research System) gwarantujący zawartość harmonicznych mniejszą niż  $-100$  dB oraz amplitudę napięcia wyjściowego do 40 V. Ponieważ omawiana metoda wymaga pomiaru kilku składowych harmonicznych (tu do siedmiu) prądu (z uwzględnieniem ich fazy), niemożliwe było zastosowanie komercyjnych analizatorów widma dających informację jedynie o amplitudach składowych harmonicznych. Równoczesny pomiar wszystkich składowych prądu podnosi precyzję wyznaczenia podatności elektrycznych [62].



Rys. 2. Schemat układu pomiarowego

Schemat układu pomiarowego przedstawiono na rys. 2. Do badanej próbki jest przykładane harmoniczne napięcie pomiarowe z generatora DS360. W prezentowanym układzie jako pierwszy element do pomiaru prądu płynącego przez próbkę zastosowano przetwornik prąd — napięcie SR570 (Stanford Research

System). Napięcie z tego przetwornika (proporcjonalne do natężenia prądu) było następnie mierzone z szesnastobitową rozdzielczością przez przetwornik analogowo-cyfrowy (ADC) znajdujący się na karcie KPCI 3116 (Keithley) umieszczonej w komputerze typu PC. W celu przeprowadzenia analizy harmonicznej prądu dane pomiarowe poddawano szybkiej transformacji Fouriera (FFT). Wyzwalanie pomiaru karty ADC impulsem synchronizacji pochodzącym z generatora DS360 umożliwiło określenie nie tylko amplitudy, lecz także przesunięcia fazowego składowych prądu w stosunku do napięcia pomiarowego. Do sterowania układem pomiarowym oraz niezbędnego przetwarzania danych zostało napisane oprogramowanie w języku C++. Oprogramowanie pozwalało również na kontrolę ustawień generatora DS360 przez magistralę HPIB oraz przetwornika SR570 przez interfejs RS232. Dzięki temu możliwe jest automatyczne wykonywanie różnego typu pomiarów spektroskopowych, np. przy zmiennej częstotliwości lub amplitudzie pola pomiarowego.

Umieszczając mierzoną próbkę w oryginalnej komorze pomiarowej, uzyskano możliwość wykonywania pomiarów dielektrycznych w funkcji temperatury w zakresie od 77 K do 800 K. Układ pomiaru i stabilizacji temperatury również był kontrolowany przez program pomiarowy.

### 5.3. Procedura pomiarowa

Procedura pomiarowa w opisywanym układzie składa się z następujących kroków:

1. Ustalenie warunków pomiarowych, takich jak: temperatura, częstotliwość  $f_m$  i amplituda  $U_0$  napięcia pomiarowego. W zależności od typu pomiaru temperatura była zmieniana liniowo w sposób ciągły (podczas pomiaru na jednej częstotliwości pomiarowej) lub stabilizowana dla wybranych wartości (podczas pomiarów dyspersyjnych). Jeżeli pomiar był wykonywany przy stałej amplitudzie pola pomiarowego, amplitudę tę ustalano jednokrotnie przed rozpoczęciem pomiarów. Ostatnim z warunków pomiarowych, który należy ustalić, jest częstotliwość pola pomiarowego. Jej wybór jest niezwykle istotny dla poprawnego wykonania pomiaru. Jak wspomniano wcześniej, zmierzony sygnał był poddawany analizie harmonicznej z wykorzystaniem FFT. Po pierwsze, wymagało to, aby analizowane dane obejmowały całkowitą liczbę okresów pola pomiarowego  $N_p$ , w przeciwnym wypadku wyniki obliczeń byłyby obarczone poważnym błędem. Po drugie, FFT może być przeprowadzona jedynie dla liczby punktów pomiarowych  $n_p$  będącej całkowitą potęgą liczby 2. Wymienione warunki prowadzą do następującego równania:

$$\frac{n_p}{f_s} = \frac{N_p}{f_m}. \quad (28)$$

Dla stosowanej karty pomiarowej częstotliwość próbkowania  $f_s$  była określona przez zależność  $f_s = 20 \text{ MHz}/k$ , gdzie  $k$  jest liczbą całkowitą. Maksymalna częstotliwość próbkowania wynosiła 250 000 próbek/s. Wobec tego równanie (28) przyjmuje następującą postać:

$$\frac{n_p k}{20 \text{ MHz}} = \frac{N_p}{f_m}. \quad (29)$$

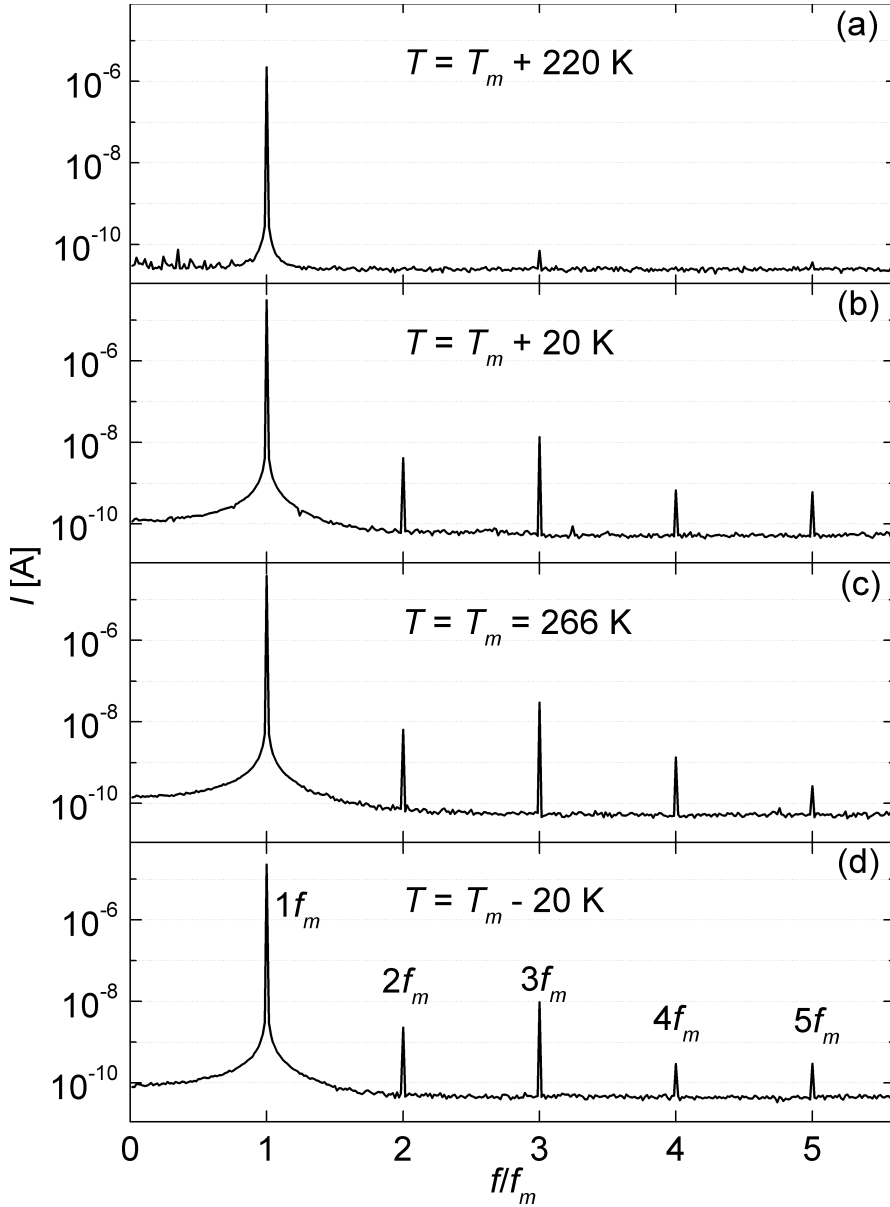
Ponieważ występujący w równaniu (29) parametr  $k$  musi być liczbą całkowitą, wobec tego dla poprawności analizy harmonicznej częstotliwość pola pomiarowego  $f_m$ , zgodnie z tym równaniem, może mieć tylko ściśle określone wartości. Dlatego podczas ustalania warunków pomiarowych znajdowana była dla wybranej częstotliwości pomiarowej najbliższa, spełniająca równanie (29). W celu uzyskania wysokiej dokładności pomiarowej przyjęto  $n_p = 2^{14} = 16\,384$  i  $N_p = 10$ . Liczba okresów  $N_p$  była automatycznie zwiększana przez program sterujący, jeśli przy maksymalnej częstotliwości próbkowania  $f_s$  nie było możliwości zebrania zadanej liczby punktów pomiarowych w określonym czasie. W takich warunkach pomiarowych dla postulowanej częstotliwości 1 kHz pomiar był wykonywany z częstotliwością  $f_m = 1007,08 \text{ Hz}$ . Odchyłka od dozwolonej częstotliwości  $f_m$  większa niż 0,01% znacząco wpływała na pogorszenie jakości wyników pomiarowych. Tak więc określenie częstotliwości pola pomiarowego było krytycznym krokiem w ustalaniu poprawnych warunków pomiarowych.

2. Pomiar temperatury. Jako czujnika do pomiaru temperatury użyto termopary typu K. Napięcie termoelektryczne mierzono multimetrem HP34401A sterowanym przez magistralę HPIB, a następnie przeliczano według tablicy charakterystyki termoelektrycznej termoelementu K [69].
3. Pomiar napięcia generowanego przez DS360. Pomiar wartości napięcia przykładanego do próbki  $U_o$ , a następnie pomiar prądu tym samym przetwornikiem ADC minimalizował wpływ ewentualnego dryftu temperaturowego parametrów karty pomiarowej na końcowe wyniki. Analiza widmowa generowanego napięcia pozwoliła również na stwierdzenie, że zawartość składowych harmonicznnych jest dla wykonywanego pomiaru zanedbywalnie mała.
4. Pomiar prądu. Wraz ze zmianą warunków pomiarowych wartość amplitudy mierzonego prądu mogła się zmieniać o kilka rzędów. Niezbędne było więc przeprowadzenie procedury dobierania odpowiedniego zakresu pomiarowego prądu tak, by wykorzystać pełny zakres pomiarowy przetwornika ADC. Proces dobierania zakresu pomiarowego składał się z dwóch kroków. W pierwszym ustalano zakres prądowy miernika SR570. W celu zapewnienia popraw-

nej odpowiedzi dynamicznej miernika SR570 amplituda wyjściowego napięcia tego przyrządu nie mogła przekraczać 5 V. Wartość ta stanowiła jedynie połowę pełnego zakresu pomiarowego stosowanej karty ADC. Dlatego do dalszego wzmacniania sygnału używano przedwzmacniacza znajdującego się na karcie pomiarowej. Ze zmianą niektórych zakresów pomiarowych miernika SR570 związane było przełączanie oporów. Mogło to wpływać na dokładność pomiaru. Z tego powodu możliwy był również pomiar, w którym został ograniczony minimalny zakres prądowy miernika SR570. Dzięki temu brak było przełączeń oporów w przetworniku. W dalszym ciągu jednak korzystano z przedwzmacniacza na karcie pomiarowej. Po ustaleniu zakresu pomiarowego prądu był wykonywany jego pomiar.

5. Analiza. Zmierzone czasowe zależności napięcia pomiarowego i prądu poddawano analizie harmonicznej z wykorzystaniem szybkiej transformaty Fouriera. W celu dodatkowego zwiększenia dokładności pomiarowej można było przy ustalonych warunkach pomiarowych powtórzyć kroki od 2 do 5 i uśrednić uzyskane wyniki.
6. Zapis danych. Wyniki pomiaru, takie jak: temperatura, rzeczywista częstotliwość pola pomiarowego, amplituda napięcia pomiarowego, składowe harmoniczne prądu wraz z ich przesunięciami fazowymi, zakres miernika SR570 i czas wykonania pomiaru, zapisywano do pliku w formacie ASCII. Dzięki zapisowi wszystkich bezpośrednio mierzonych wielkości po zakończeniu eksperymentu możliwa była pełniejsza analiza jego przebiegu oraz danych pomiarowych. Po zakończonym pomiarze można np. określić, ile składowych harmonicznych prądu ma istotny wpływ na obliczone wartości podatności  $\chi_i$  i tylko tyle ich użyć do obliczeń z zastosowaniem równań (25). Uwzględnianie zbyt wysokich harmonicznych, jeśli mają one bardzo małe amplitudy, a co za tym idzie dokładność ich wyznaczenia jest niska, powoduje jedynie pogorszenie dokładności pomiarowej. Wobec tego liczbę harmonicznych wykorzystywanych do obliczeń wartości podatności dobierano indywidualnie dla każdego wykonywanego pomiaru.

Chcąc zobrazować konieczność uwzględnienia wyższych niż trzecia harmonicznych prądu przesunięcia w celu poprawnego wyznaczenia liniowej i nieliniowych podatności elektrycznych, na rys. 3 przedstawiono wyniki analizy harmonicznej prądu przesunięcia kryształu PMN. Wartości amplitud harmonicznych prądu zostały narysowane w skali logarytmicznej. O ile wartości pierwszej harmonicznej od drugiej różnią się o kilka rzędów, o tyle pomiędzy amplitudami następnych harmonicznych nie ma już aż tak dużych dysproporcji. Biorąc pod uwagę to, że w równaniu (25) współczynniki liczbowe przy wyższych harmonicznych są coraz większe, widać, że uwzględnianie wyższych harmonicznych niż trzecia jest konieczne dla poprawnego pomiaru. Ze względu na wspomnianą dysproporcję pomiędzy pierwszą a następnymi harmonicznymi wpływ tych harmonicznych na wartość liniowej podatności może sięgać poziomu kilku procent. Jednak w przypadku



Rys. 3. Analiza harmoniczna prądu przesunięcia kryształu PMN  
 $f_m = 1007,08 \text{ Hz}$

nieliniowych podatności drugiego i trzeciego rzędu uwzględnienie wyższych harmonicznych może zmienić ich wartości nawet o kilkadziesiąt procent [68]. Przy okazji należy zwrócić uwagę na jeszcze jedną cechę prezentowanych analiz spektralnych prądu przesunięcia. Linie odpowiadające poszczególnym harmonicznym

są niezwykle wąskie. Świadczy to o spełnieniu podczas pomiaru warunku określonego równaniem (29).

## 5.4. Dobór warunków pomiaru

Zależność pomiędzy polaryzacją dielektryka a natężeniem pola elektrycznego opisuje równanie (11). Jest to podstawowe równanie dla opisywanej metody pomiarowej. Zależność  $P(E)$  można otrzymać również w wyniku rozwiązania równania stanu. Rozpatrzmy najprostszy przypadek równania stanu dającego efekty nieliniowe, czyli równania zawierającego człon proporcjonalny do  $P^3$  — równanie (14). To równanie można rozwiązać w sposób analityczny, a rozwiązanie, które ma zawsze wartość rzeczywistą, jest następujące:

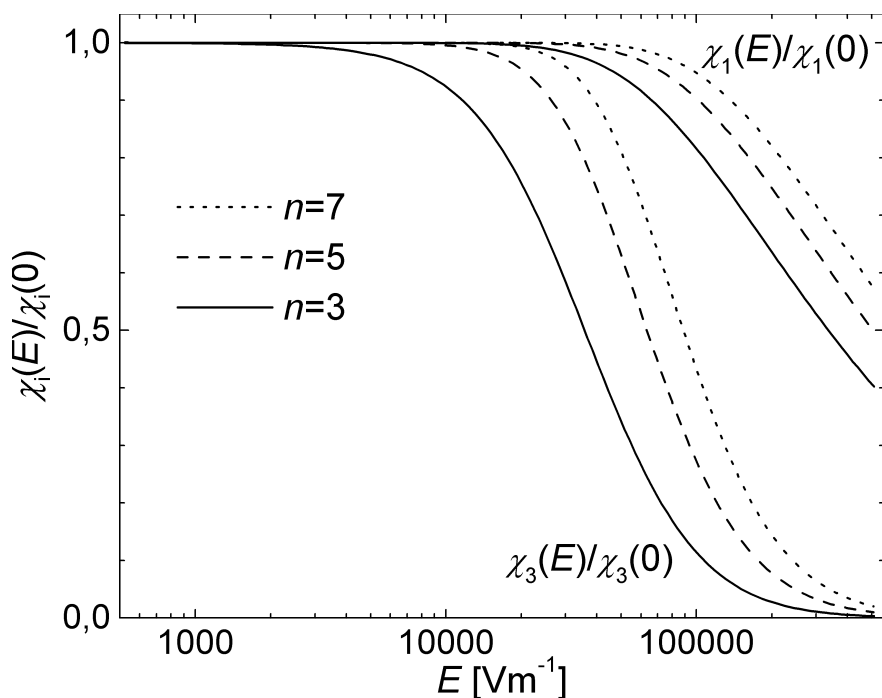
$$P(E) = \left( \frac{\sqrt{\frac{27BE^2 + 4A^3}{6\sqrt{3}B}} + \frac{E}{2B} \right)^{\frac{1}{3}} - \frac{A}{3B \left( \frac{\sqrt{\frac{27BE^2 + 4A^3}{6\sqrt{3}B}} + \frac{E}{2B} \right)^{\frac{1}{3}}}. \quad (30)$$

Mając nieliniową zależność  $P(E)$ , opisaną równaniem (30), można przeanalizować wpływ amplitudy pola pomiarowego i liczby uwzględnianych harmonicznych na wyniki pomiaru podatności elektrycznych z zastosowaniem opisywanej metody pomiarowej. Jeżeli do próbki, której zależność  $P(E)$  dana jest równaniem (30), zostanie przyłożone harmoniczne pole elektryczne (20), to czasowa zależność gęstości prądu przesunięcia  $j(t)$  płynącego przez tę próbkę jest opisana równaniem (31). Poddając czasową zależność  $j(t)$  analizie opisaną w rozdziale 5.1., można obliczyć liniową i nieliniową podatność elektryczną trzeciego rzędu. Na rys. 4 przedstawiono wyniki takiej analizy w zależności od wartości natężenia pola pomiarowego oraz liczby uwzględnionych harmonicznych. Do obliczeń  $j(t)$  wzięto wartości współczynników  $A$  i  $B$  dla kryształu siarczany trójglicyny (TGS) w temperaturze  $T = T_C + 0,4$  K. Wartości  $A$  i  $B$  zostały obliczone na podstawie  $\chi_1$  i  $\chi_3$  zaczerpniętych z pracy [70]. Te wartości —  $\chi_1$  i  $\chi_3$  — oznaczono jako  $\chi_1(0)$  i  $\chi_3(0)$ , natomiast wartości podatności obliczone dla różnych  $E$  w wyniku analizy prądu opisanego równaniem (31) oznaczono jako  $\chi_1(E)$  i  $\chi_3(E)$ . Na rys. 4 zaprezentowano obliczoną zależność stosunku  $\chi_1(E)/\chi_1(0)$  i  $\chi_3(E)/\chi_3(0)$  od natężenia pola pomiarowego o częstotliwości  $f = 1$  kHz. Obliczenia przeprowadzono

$$\begin{aligned}
j(t) = & \varepsilon_0 E_0 \cos(\omega t) + \frac{\frac{27}{3} \frac{3}{2} E_0^2 \omega \sin(\omega t) \cos(\omega t)}{2B \sqrt{\frac{27 E_0^2 B \sin^2(\omega t) + 4A^3}{B}}} + \frac{E_0 \omega \cos(\omega t)}{2B} \\
& + \frac{\left( \frac{\sqrt{\frac{27 E_0^2 B \sin^2(\omega t) + 4A^3}{B}}}{6\sqrt{3}B} + \frac{E_0 \sin(\omega t)}{2B} \right)^{\frac{2}{3}}}{3} \\
& + \frac{\left( \frac{\frac{27}{3} \frac{3}{2} E_0^2 \omega \sin(\omega t) \cos(\omega t)}{2B \sqrt{\frac{27 E_0^2 B \sin^2(\omega t) + 4A^3}{B}}} + \frac{E_0 \omega \cos(\omega t)}{2B} \right)}{9B \left( \frac{\sqrt{\frac{27 E_0^2 B \sin^2(\omega t) + 4A^3}{B}}}{6\sqrt{3}B} + \frac{E_0 \sin(\omega t)}{2B} \right)^{\frac{4}{3}}}
\end{aligned} \tag{31}$$

z uwzględnieniem trzech, pięciu i siedmiu składowych harmoniczných prądu przesunięcia. Dla bardzo małych wartości  $E$  wyniki nie zależą ani od natężenia pola elektrycznego, ani od liczby uwzględnionych do obliczeń harmoniczných. Jednak zakres natężeń pola pomiarowego poniżej  $1000 \text{ Vm}^{-1}$  jest zazwyczaj zbyt niski dla pomiaru nieliniowej odpowiedzi dielektrycznej. Po przekroczeniu zaś pewnej wartości natężenia pola pomiarowego obserwowany jest spadek wartości wyznaczonej podatności. Dla nieliniowej podatności  $\chi_3$  spadek ten następuje wcześniej niż dla liniowej. Uwzględnienie w analizie większej liczby harmoniczných powoduje, że poszerza się zakres pól pomiarowych, dla których poprawnie są wyznaczane liniowa i nieliniowe podatności elektryczne. Ponieważ podatności są wyznaczane równocześnie, wobec tego zakres pól pomiarowych ogranicza się do tego, w którym  $\chi_3(E)/\chi_3(0)$  jest bliski jedności. Uwzględniając pięć harmoniczných i przyjmując minimalną dopuszczalną wartość  $\chi_3(E)/\chi_3(0) = 0,97$ , czyli maksymalną odchyłkę wynoszącą 3%, w omawianym przypadku maksymalna dopuszczalna wartość natężenia pola pomiarowego wynosi  $E = 8,7 \text{ kVm}^{-1}$ . Użyte do obliczenia  $A$  i  $B$  wartości podatności elektrycznych zostały zmierzone z uwzględnieniem pięciu harmoniczných i z zastosowaniem pola pomiarowego o natężeniu  $5 \text{ kVm}^{-1}$  [70]. Punkt określony tymi warunkami pomiarowymi znajduje się więc na *plateau* na rys. 4. Wyznaczone tu maksymalne natężenie pola pomiarowego jest kilkakrotnie mniejsze od pola koercji, wynoszącego w temperaturze pokojowej  $25 \text{ kVm}^{-1}$  dla tej samej częstotliwości [71, 72].





Rys. 4. Zależność dokładności wyznaczenia liniowej i nieliniowej trzeciego rzędu podatności elektrycznej od amplitudy zmian pola pomiarowego i liczby uwzględnionych harmonicznych

W tym miejscu należy zwrócić uwagę na niezwykle istotną cechę zależności prezentowanych na rys. 4. Dla bardzo dużych wartości natężenia pola pomiarowego w wyniku analizowanej tu niedokładności przybliżona wartość  $\chi_3(E)$  zbliża się do zera, jednak nie zmienia ona swego znaku. Określony z rys. 4 zakres dostępnych pól pomiarowych dotyczy kryształu TGS. Dla innych materiałów, ze względu na różne wartości współczynników  $A$  i  $B$ , będzie on oczywiście inny. Inna będzie również wartość natężenia pola pomiarowego, przy której nastąpi spadek mierzonych wartości podatności, jednak charakter zależności dokładności pomiaru od amplitudy pola pomiarowego będzie podobny.

## 6. Nieliniowe właściwości dielektryczne wybranych materiałów

W rozdziale tym zaprezentowano nieliniowe właściwości dielektryczne wybranych kryształów zbadane z zastosowaniem metody pomiarowej opisanej w poprzednim rozdziale. Przedstawiono wyniki pomiarów części rzeczywistych liniowej i nieliniowych drugiego i trzeciego rzędu podatności elektrycznych. Jednak w celu skrócenia zapisu używane są określenia liniowa, nieliniowa drugiego i trzeciego rzędu podatność elektryczna, oznaczane odpowiednio jako  $\chi_1$ ,  $\chi_2$  i  $\chi_3$ . Przedstawiane na rysunkach wyniki pomiarowe nie były poddawane żadnym numerycznym procedurom filtrowania czy też wygładzania. Z tego powodu widoczny jest znaczny rozrzut punktów pomiarowych w tych obszarach, gdzie wartości nieliniowych podatności są zbliżone do granicy rozdzielczości używanego układu pomiarowego. Do obliczeń liniowej i nieliniowych podatności elektrycznych brano pod uwagę pięć składowych harmonicznych prądu. Sprawdzone, że wyższe harmoniczne nie wносиły już istotnego wkładu w przypadku omawianych w tej pracy materiałów ferroicznych.

### 6.1. Siarczan trójglicyny

Znany od ponad pięćdziesięciu lat siarczan trójglicyny  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  (TGS) może być traktowany jako wzorzec kryształu, w którym obserwowane jest ciągle ferroelektryczne przejście fazowe [73]. Z tego powodu intensywnie były badane właściwości fizyczne tego kryształu [74]. Dotyczy to również jego nieliniowych właściwości dielektrycznych, które jednak zazwyczaj były ba-

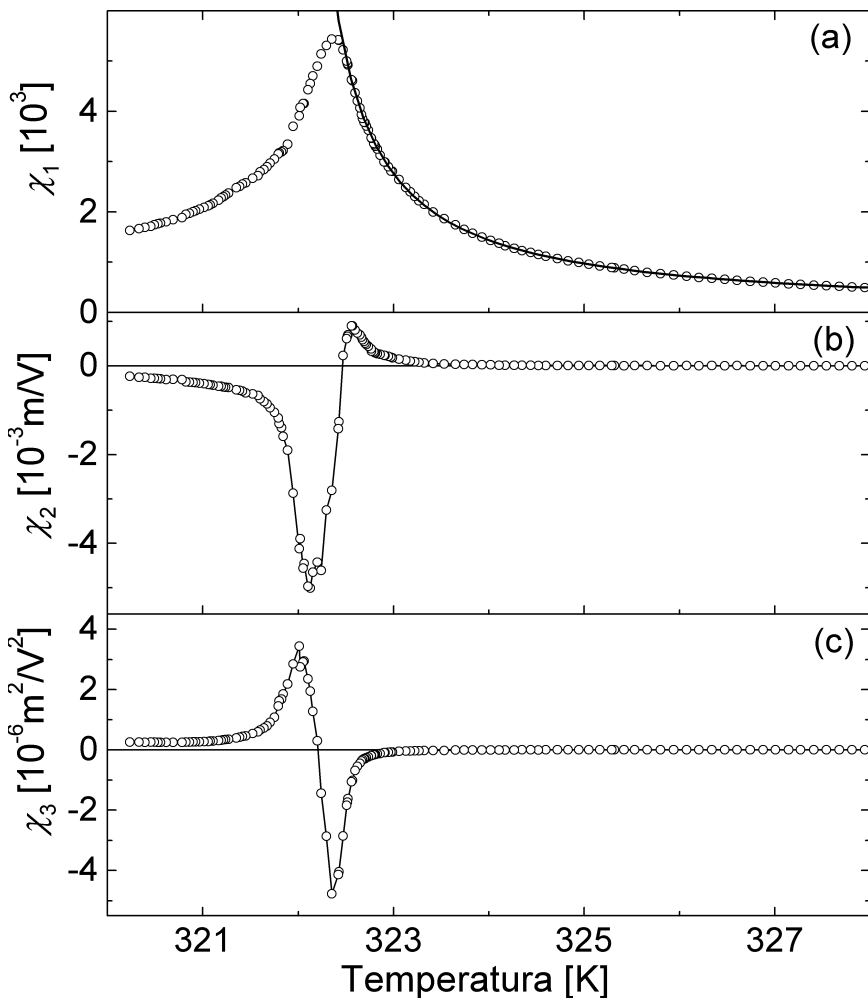
dane z wykorzystaniem stałego pola elektrycznego [75—78]. Dopiero zastosowanie opisanej w poprzednim rozdziale metody pomiarowej umożliwiło wyznaczenie dla tego kryształu temperaturowych zależności nieliniowych podatności elektrycznych drugiego i trzeciego rzędu. Pomiary przeprowadzono w kierunku ferroelektrycznej osi  $b$ , używając próbek o wymiarach  $5 \times 5 \times 0,6 \text{ mm}^3$ . Po naniesieniu elektrod z pasty srebrnej próbki wygrzewano w temperaturze 358 K przez 48 godz. Tego typu obróbka termiczna zmniejsza efekty starzeniowe obserwowane w kryształach TGS [71]. Pomiary przeprowadzono w procesach chłodzenia i grzania ze średnią szybkością zmiany temperatury  $\dot{T} = 0,03 \text{ K h}^{-1}$ . Stosowano pole pomiarowe o częstotliwości 1 kHz i natężeniu  $E = 5 \text{ kV m}^{-1}$ . Natężenie to było znacznie niższe od pola koercji, którego wartość w temperaturze pokojowej dla częstotliwości 1 kHz wynosi około  $25 \text{ kV m}^{-1}$  [71, 72]. Takie niskie natężenie pola pomiarowego gwarantowało dobre warunki pomiarowe. Nie zaobserwowano różnic między wynikami otrzymanymi w procesie grzania i chłodzenia w fazie paraelektrycznej. Jedynie niewielkie różnice zauważono w fazie ferroelektrycznej. Są one związane z brakiem powtarzalności struktury domenowej powstającej w wyniku ferroelektrycznej przemiany fazowej podczas kolejnych cykli pomiarowych.

Na rys. 5 przedstawiono temperaturowe zależności liniowej oraz nieliniowej drugiego i trzeciego rzędu podatności elektrycznej kryształu TGS zmierzone w procesie grzania. W fazie paraelektrycznej temperaturowa zależność liniowej podatności elektrycznej opisana jest prawem Curie—Weissa (linia ciągła na rys. 5 a) z następującymi parametrami: stała Curie  $C = 3\,022 \pm 19 \text{ K}$ , temperatura Curie  $T_C = 321,90 \pm 0,01 \text{ K}$  i wykładnik krytyczny  $\gamma = 1,000 \pm 0,006$ . Wartości te są typowe dla kryształu siarczanu trójkwadratu [74].

Nieliniowa podatność elektryczna drugiego rzędu  $\chi_2$  (rys. 5 b) ma niezerowe wartości w fazie ferroelektrycznej i zanika tuż powyżej  $T_C$ . Świadczy to o obecności nieskompensowanej struktury domenowej w fazie ferroelektrycznej. Natomiast powyżej  $T_C$  obserwowana niezerowa polaryzacja wynika prawdopodobnie z obecności ładunków elektrycznych związanych z powierzchnią kryształu. Zanik wypadkowej polaryzacji w kryształach TGS nieco powyżej  $T_C$  był już wcześniej obserwowany podczas pomiarów efektu piroelektrycznego [79]. Obserwowana zmiana znaku  $\chi_2$  jest wynikiem zmiany zwrotu wypadkowej polaryzacji kryształu TGS w temperaturze przejścia fazowego. Po zaniku struktury domenowej na powierzchni kryształu pozostały ładunki elektryczne wcześniej ekranujące strukturę domenową. Dlatego wypadkowa polaryzacja próbki zmienia znak podczas przejścia fazowego.

Z przedstawionej na rys. 5 c temperaturowej zależności  $\chi_3$  widać, że w fazie paraelektrycznej nieliniowa podatność elektryczna trzeciego rzędu ma ujemne wartości i osiąga minimum w fazie paraelektrycznej w pobliżu  $T_C$ , natomiast w fazie ferroelektrycznej ma dodatnie wartości i osiąga maksimum w pobliżu  $T_C$ . Dodatkowo obserwowana jest zmiana znaku  $\chi_3$  w temperaturze bliskiej temperaturze

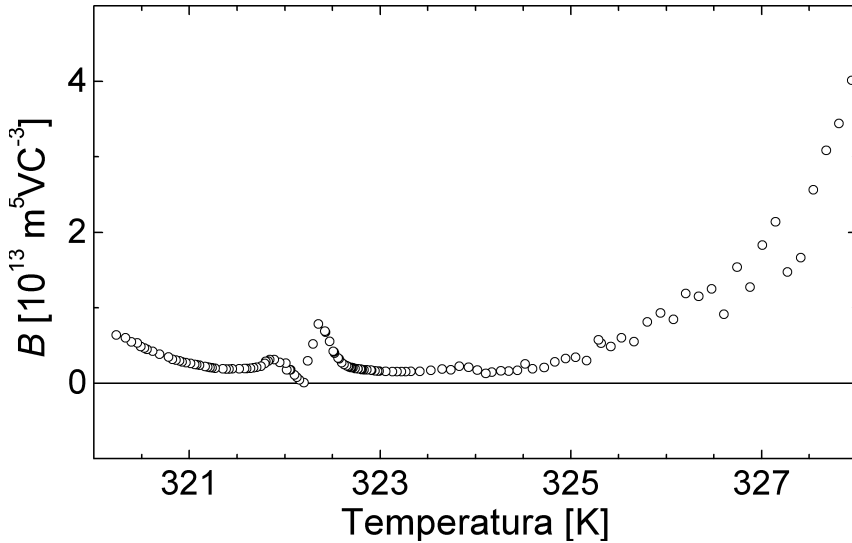
$T_C$ , w której liniowa podatność osiąga maksimum. Jak zaznaczono we wstępie, taka zmiana znaku  $\chi_3$  jest ważną cechą charakterystyczną dla ciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego.



Rys. 5. Temperaturowa zależność liniowej (a), nieliniowej drugiego rzędu (b) i nieliniowej trzeciego rzędu (c) podatności elektrycznej kryształu TGS. Linia ciągła na rys. 5 a przedstawia dopasowanie opisane prawem Curie—Weissa

Używając równania (15) oraz zmierzonych wartości liniowej i nieliniowej podatności trzeciego rzędu, można obliczyć wartość współczynnika nieliniowości  $B$ . Na rys. 6 zaprezentowano temperaturową zależność współczynnika nieliniowości  $B$ . Współczynnik ten ma wartości dodatnie zarówno w fazie paraelektrycznej, jak i ferroelektrycznej. Jest to podstawowa cecha ciągłego ferroelektrycznego przej-

ścia fazowego. Ponadto w fazie paraelektrycznej, w zakresie temperatury  $T_C + 0,4 < T < T_C + 2$  K ( $0,0012 < \tau < 0,006$ ), współczynnik  $B$  jest praktycznie niezależny od temperatury. To z kolei świadczy o tym, iż dla wykładników krytycznych  $\gamma$  i  $\beta$  jest spełniona zależność  $\gamma - 2\beta = 0$ . Zależność ta jest spełniona w ramach teorii średniego pola. Na rys. 6 można zauważyć zanik  $B$  w temperaturze  $T_C$ . Efekt ten obserwowany był już wcześniej i wyjaśniany jako wynik fluktuacji polaryzacji [77].



Rys. 6. Temperaturowa zależność współczynnika nieliniowości  $B$  kryształu TGS

Jednak zgodnie z równaniem (15), współczynnik  $B$  jest proporcjonalny do  $\chi_3$ . W realnym eksperymencie, wbrew przewidywaniom teorii, nie obserwuje się rozbieżności  $\chi_3$  do nieskończoności, lecz  $\chi_3$  ma wartości skończone. Ponadto  $\chi_3$  zmieniając znak, przyjmuje zerową wartość w temperaturze  $T_C$ . Z tego powodu również  $B$  zanika w tej samej temperaturze. Wobec tego należy to uznać za artefakt. Widoczny w fazie paraelektrycznej lokalny wzrost wartości współczynnika  $B$  tuż powyżej  $T_C$  jest prawdopodobnie związany ze zdefektowaniem badanego kryształu. Podobny efekt był obserwowany w kryształach TGS celowo zdefektowanych z użyciem promieniowania  $\gamma$  [80]. Zakres temperatur, w którym nie znajduje zastosowania teoria średniego pola tuż powyżej  $T_C$ , jest związany ze zdefektowaniem badanego kryształu [81]. O zdefektowaniu badanego przez nas kryształu może również świadczyć stosunkowo mała wartość liniowej podatności elektrycznej w temperaturze przejścia fazowego [81]. W fazie ferroelektrycznej badany kryształ znajdował się w stanie polidomenowym. Z tego powodu mierzono wypadkową odpowiedź dielektryczną związaną zarówno z „czystym” ferroelektrykiem, jak i z obecnością ścian domenowych, które poruszały się pod wpływem pola pomiarowego. Dlatego obserwowana stopniowa zmiana wartości współczyn-

nika nieliniowości  $B$  w fazie ferroelektrycznej jest wynikiem obecności struktury domenowej i nie stoi w sprzeczności z przewidywaniami wynikającymi z teorii skalowania. Analiza uzyskanych wyników pomiarowych daje kolejny dowód na występowanie w kryształach TGS ciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego oraz stosowność teorii średniego pola do opisu tego przejścia fazowego.

Ciekawe wydaje się porównanie prezentowanej na rys. 6 temperaturowej zależności współczynnika nieliniowości  $B$  z temperaturową zależnością współczynnika  $a_3$  [62]. Dla ciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego  $B$  jest dodatnie zarówno w fazie ferro-, jak i paraelektrycznej. Dlatego, zgodnie z równaniem (17),  $a_3$  powinno być dodatnie powyżej  $T_C$ , natomiast ujemne poniżej tej temperatury. Wobec tego temperaturowa zależność współczynnika  $a_3$  kryształu TGS przedstawiona w pracy [62] w rzeczywistości jest prezentacją jedynie jego wartości bezwzględnej, ponieważ w całym zakresie temperatury współczynnik ten jest dodatni. Zgodnie z równaniem (16) jedynym wyrazem mogącym zmienić znak  $a_3$  jest nieliniowa podatność elektryczna trzeciego rzędu. Oznacza to, że znak nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu wykorzystanej do obliczeń  $a_3$  w omawianej pracy nie został poprawnie określony. Natomiast wartości bezwzględne współczynnika  $a_3$  w fazie paraelektrycznej w pobliżu przejścia fazowego są zbliżone do prezentowanych na rys. 6. Powyżej porównywano wyniki pomiarów uzyskanych z zastosowaniem podobnych technik pomiarowych, czyli pomiarów bez użycia silnego stałego pola elektrycznego. Współczynnik nieliniowości  $B$  kryształu TGS był również mierzony z zastosowaniem silnego stałego pola elektrycznego. Także w tym przypadku wartości  $B$  oscylujące w fazie paraelektrycznej wokół  $5 \times 10^{11} \text{ m}^5 \text{ VC}^{-3}$  [77, 78] są zbliżone do prezentowanych wcześniej. Jest to o tyle ważne, że wartość współczynnika  $B$  była określana dla kryształu znajdującego się w drastycznie odmiennym stanie niż podczas pomiarów bez użycia stałego pola.

Temperaturową zależność nieliniowej podatności elektrycznej kryształu TGS wyznaczono po raz pierwszy, jednak nie jest to pierwszy wynik eksperymentalny wskazujący na to, iż w fazie paraelektrycznej  $\chi_3$  tego kryształu jest ujemne. Informację o znaku  $\chi_3$  można uzyskać, analizując wartości współczynnika  $a$  użytego do opisu zależności pojemności próbki  $C$  od wartości przyłożonego do niej napięcia stałego  $U$  [82]:

$$C(U) = C(U = 0) + aU^2 + bU^4 + cU^6. \quad (32)$$

Wyznaczony dla kryształu TGS współczynnik  $a$  ma wartość ujemną w temperaturze  $T = T_C + 1,3 \text{ K}$  [82]. Natomiast z porównania wzorów (11) i (32) wynika, że  $\chi_3$  jest proporcjonalne do tego współczynnika. Wobec tego, że współczynnik proporcjonalności zawierający wymiary próbki i  $\epsilon_0$  jest dodatni, znak  $\chi_3$  określony na podstawie znaku  $a$  z równania (32) jest ujemny.

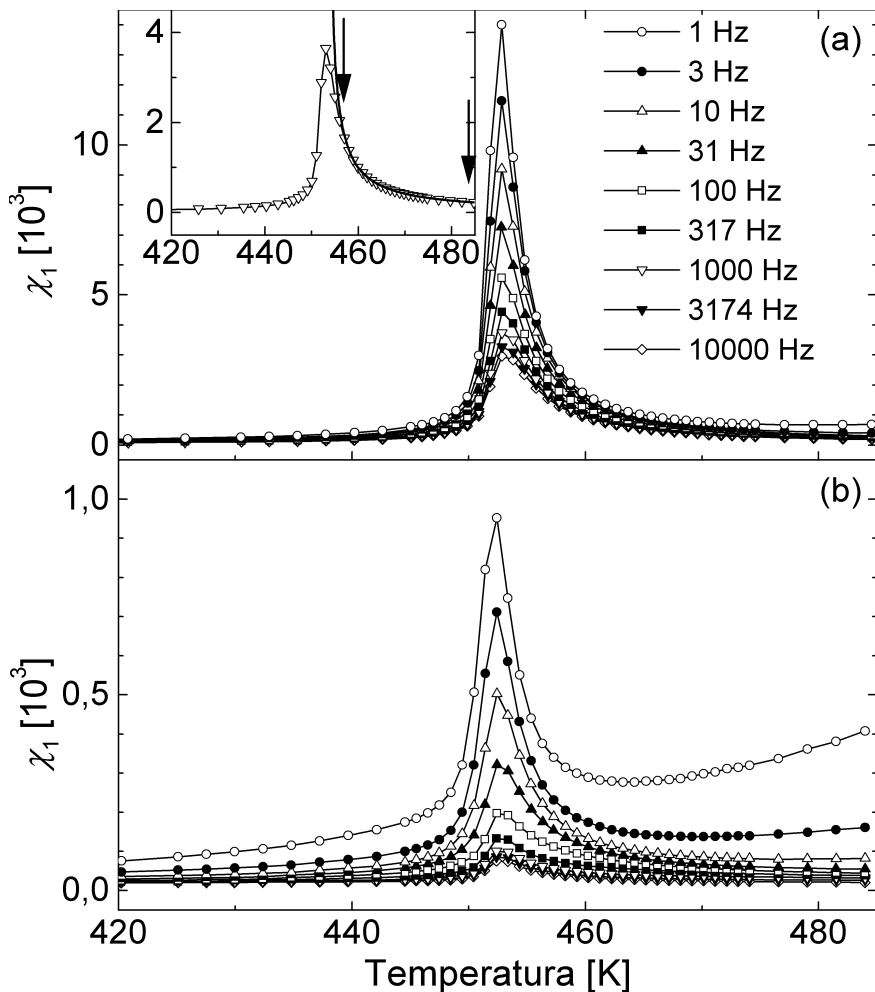
## 6.2. Germanian ołowiu

### 6.2.1. Germanian ołowiu niedomieszkowany

W germanianie ołowiu  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  (LGO) występuje ciągle ferroelektryczne przejście fazowe [83]. Ponieważ faza paraelektryczna ma symetrię heksagonalną  $\text{P}\bar{6}$ , a faza ferroelektryczna — symetrię trygonalną  $\text{P}3$ , kryształ ten jest jednoosiowy, a kierunek osi polarnej  $c$  nie ulega zmianie podczas kolejnych przejść fazowych z fazy paraelektrycznej do ferroelektrycznej [84, 85]. Daje to możliwość stosunkowo łatwego przygotowania próbek do pomiarów właściwości anizotropowych tego kryształu [57].

Do pomiarów użyto próbek wyciętych z monokryształu LGO wyhodowanego metodą Czochralskiego. Orientację próbek wybrano tak, by oś polarna  $c$  była prostopadła do powierzchni elektrod (orientacja  $c$ ) lub równoległa do niej (orientacja  $a$ ). Na powierzchni próbek naparowano elektrody składające się z warstw miedzi i złota. Stosowano pole pomiarowe o częstotliwości od 1 Hz do  $10^4$  Hz i amplitudzie  $E_0 = 15 \text{ kV m}^{-1}$ . Wartość tego pola jest mniejsza od wartości pola koercji wynoszącego w temperaturze pokojowej  $720 \text{ kV m}^{-1}$  dla częstotliwości pola pomiarowego równej 30 Hz. W literaturze można znaleźć wartości pola koercji germanianu ołowiu od  $100 \text{ kV m}^{-1}$  [86] do  $1600 \text{ kV m}^{-1}$  [84]. Taki szeroki zakres wartości pola koercji wynika z jednej strony z różnej jakości badanych kryształów (m.in. czystości odczynników użytych do syntezy), a z drugiej strony — z precyzji orientacji krystalograficznej próbek używanych do pomiarów [86, 87]. Pomiar dyspersyjne liniowej i nieliniowych podatności elektrycznych przeprowadzano w procesie grzania i chłodzenia w ustalonych temperaturach stabilizowanych z dokładnością do  $\pm 0,02 \text{ K}$ .

Na rys. 7 przedstawiono temperaturowe zależności liniowej podatności elektrycznej zmierzone (dla próbek „dziewiczych”) w procesie grzania. Zarówno dla próbki o orientacji  $c$  (rys. 7 a), jak i orientacji  $a$  (rys. 7 b) obserwuje się silną dyspersję liniowej podatności elektrycznej. Dyspersja ta wiąże się ze zdefektowaniem sieci krystalicznej [88] i związanym z nim przeskokowym mechanizmem przewodnictwa [89, 90]. Dodatkowo w fazie ferroelektrycznej obecność ścian domenowych daje swój wkład do mierzonej wartości podatności. Porównując maksymalne wartości liniowej podatności, w przypadku obu orientacji próbek w temperaturze  $T = 452,5 \text{ K}$  można stwierdzić, że w kierunku polarnej osi  $c$  jej wartość jest o ponad rząd wielkości większa niż w kierunku osi  $a$  dla częstotliwości 1 Hz, natomiast prawie 40 razy większa dla częstotliwości 10 kHz. Temperaturowa zależność liniowej podatności elektrycznej próbki o orientacji  $c$  w fazie paraelek-



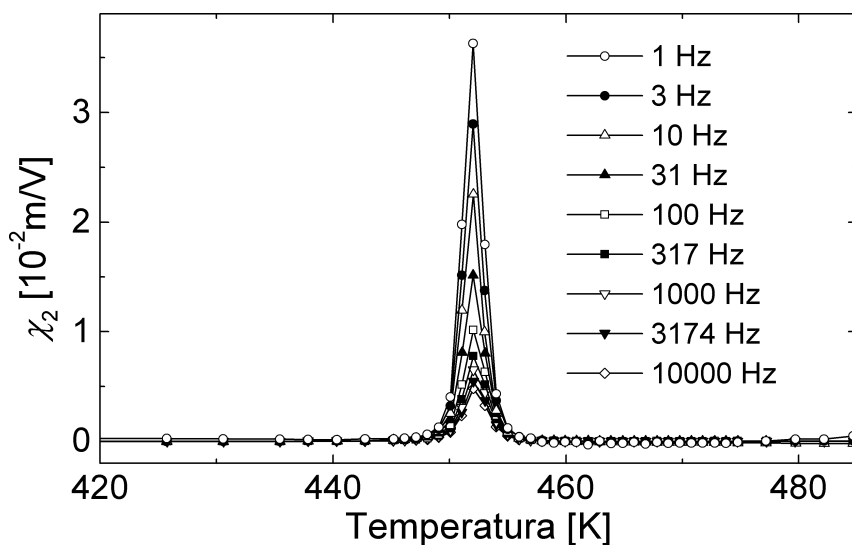
Rys. 7. Temperaturowe zależności liniowej podatności elektrycznej kryształu germanianu ołowiu dla próbek o orientacji *c* (a) i *a* (b). Linia ciągła we wstawce (rys. 7a) przedstawia dopasowanie opisane prawem Curie—Weissa dla częstotliwości  $f = 1$  kHz. Strzałkami zaznaczono zakres dopasowywania

trycznej opisana jest prawem Curie—Weissa, czyli wykładnik krytyczny  $\gamma$  ma wartość jeden (rys. 7 a).

Dla „dziewiczych” próbek o obu orientacjach nie obserwowano mierzalnej wartości nieliniowej podatności elektrycznej drugiego rzędu, co świadczy o braku wypadkowej polaryzacji w tym kryształach. W przypadku próbki o orientacji *a* wynika to z pomiaru w kierunku niepolarnym, natomiast w przypadku próbki o orientacji *c*, chociaż pomiar był wykonywany w kierunku osi polarnej, wypadkowa polaryzacja próbki w tym kierunku była zerowa w wyniku skompensowanej struktury



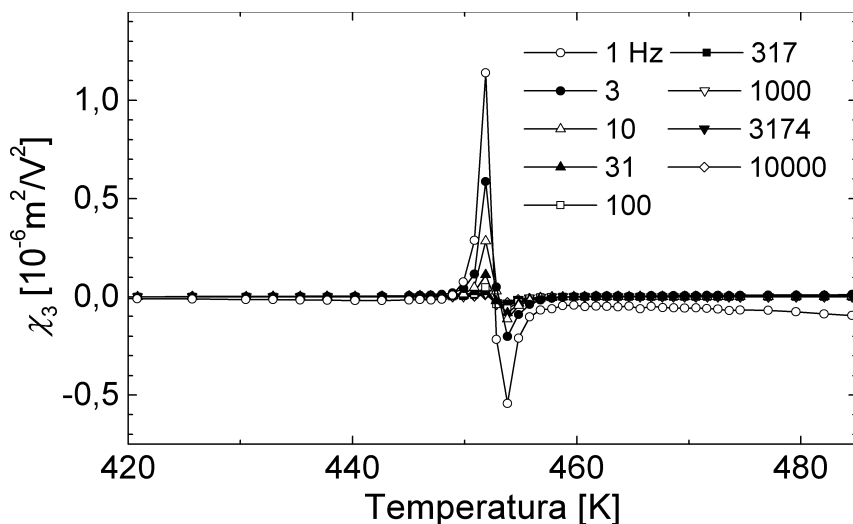
domenowej w fazie ferroelektrycznej. Natomiast w niepolarnej fazie paraelektrycznej, zgodnie z rozważaniami przedstawionymi na wstępie, nieliniowa podatność elektryczna drugiego rzędu powinna być zerowa. W celu złamania makroskopowej symetrii kryształu o orientacji  $c$  poddano go procesowi polaryzowania w temperaturze pokojowej, stosując pole elektryczne o natężeniu  $E = 1 \text{ MVm}^{-1}$ . Było to natężenie wystarczające do uzyskania maksymalnego spolaryzowania próbki [57]. Gdy natężenia pola elektrycznego były mniejsze od  $500 \text{ kVm}^{-1}$ , w fazie ferroelektrycznej obserwowano zmniejszanie wartości liniowej podatności elektrycznej wraz ze zwiększaniem natężenia pola polaryzującego. Ta zmiana wartości  $\chi_1$  wynikała ze zmniejszania liczby ścian domenowych w kryształach w wyniku większego stopnia jego spolaryzowania. Podczas pierwszego procesu grzania po spolaryzowaniu próbki o orientacji  $c$  obserwowano niezerową nieliniową podatność elektryczną drugiego rzędu (rys. 8). Po termicznej depolaryzacji próbki w trakcie przejścia fazowego do fazy paraelektrycznej, zgodnie z oczekiwaniami, w następnych cyklach chłodzenia i grzania nie obserwowano mierzalnej wartości tej podatności. Proces polaryzowania nie mógł natomiast wymusić wypadkowej polaryzacji w próbce o orientacji  $a$ .



Rys. 8. Temperaturowa zależność nieliniowej podatności elektrycznej drugiego rzędu kryształu germanianu ołowiu dla próbki o orientacji  $c$ . Pomiar wykonano w procesie pierwszego grzania po spolaryzowaniu próbki

Próbka germanianu ołowiu o orientacji  $a$  nie miała również mierzalnej wartości nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu. Natomiast pomiar tej wielkości mógł być z powodzeniem wykonany dla próbki o orientacji  $c$ . Temperaturową zależność nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu w kierunku osi kry-

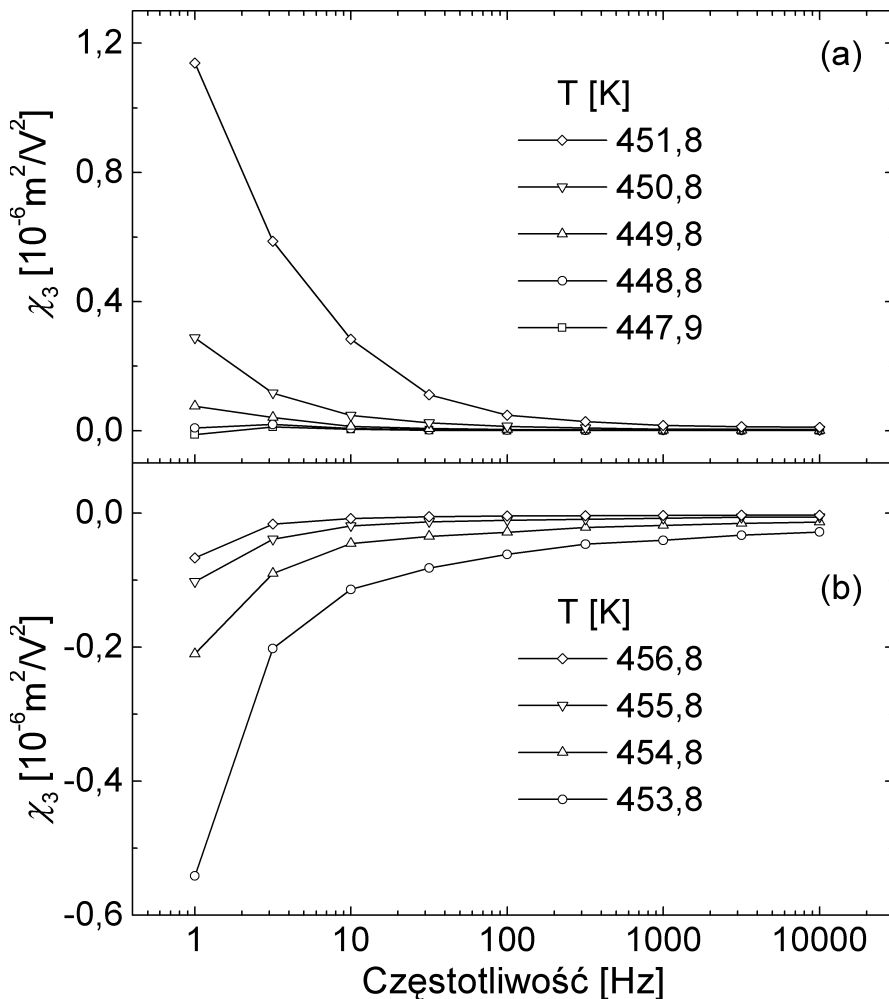
stalicznej  $c$  przedstawiono na rys. 9. Zależność ta ma wszystkie cechy charakterystyczne dla ciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego, szczegółowo opisane podczas omawiania kryształu siarczanu trójkwadracyjnego. Nieliniowa podatność elektryczna trzeciego rzędu jest dodatnia w fazie ferroelektrycznej, ujemna w fazie paraelektrycznej i zmienia znak w temperaturze ferroelektrycznego przejścia fazowego. Dodatkowo, podobnie jak pozostałe mierzone podatności, również nieliniowa podatność elektryczna trzeciego rzędu wykazuje silną dyspersję w zakresie stosowanych częstotliwości pomiarowych. Dyspersja ta jest widoczna zarówno w fazie ferroelektrycznej, jak i paraelektrycznej (rys. 10). Nie stwierdzono natomiast wpływu procesu polaryzowania na wyniki pomiaru nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu.



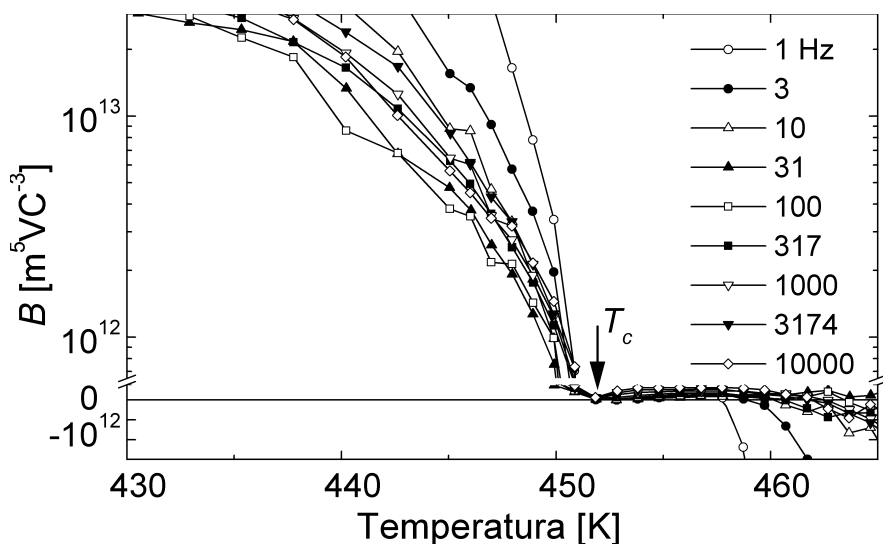
Rys. 9. Temperaturowa zależność nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu w przypadku próbki o orientacji  $c$  LGO

Używając równania (15) oraz zmierzonych wartości liniowej i nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu, dla próbki o orientacji  $c$  można obliczyć wartość współczynnika nieliniowości  $B$ . Temperaturową zależność współczynnika nieliniowości  $B$  zaprezentowano na rys. 11. W przeciwieństwie do liniowej i nieliniowych podatności elektrycznych w fazie paraelektrycznej współczynnik nieliniowości  $B$  wykazuje jedynie nieznaczną dyspersję. Świadczy to o poprawnym dobraniu warunków eksperymentu (odpowiednio małe natężenie pola pomiarowego), ponieważ jako współczynnik występujący w elektrycznym równaniu stanu takiej dyspersji nie powinien wykazywać. Widoczna w fazie ferroelektrycznej dyspersja współczynnika  $B$  wynika z polidomenowego stanu próbki w tej fazie. Do mierzonej całkowitej podatności elektrycznej swój wkład wносиły bowiem również ściany domenowe, poruszające się pod wpływem pola pomiarowego. W fa-

zie paraelektrycznej, w zakresie ośmiu stopni powyżej temperatury przejścia fazowego ( $0,002 < \tau < 0,017$ ), współczynnik nieliniowości  $B$  jest praktycznie stały, czyli podobnie jak dla kryształu siarczanu trójkwadratowego, do opisu ciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego w kryształach germanianu ołowiu znajduje zastosowanie teoria średniego pola. Również, podobnie jak to miało miejsce w przypadku kryształu siarczanu trójkwadratowego, zmiana znaku i przejście nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu przez zero powodują zanik do zera obliczonego współczynnika nieliniowości  $B$  w pobliżu temperatury ciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego.



Rys. 10. Częstotliwościowa zależność nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu próbki o orientacji  $c$  LGO w fazie ferroelektrycznej (a) i w fazie paraelektrycznej (b)

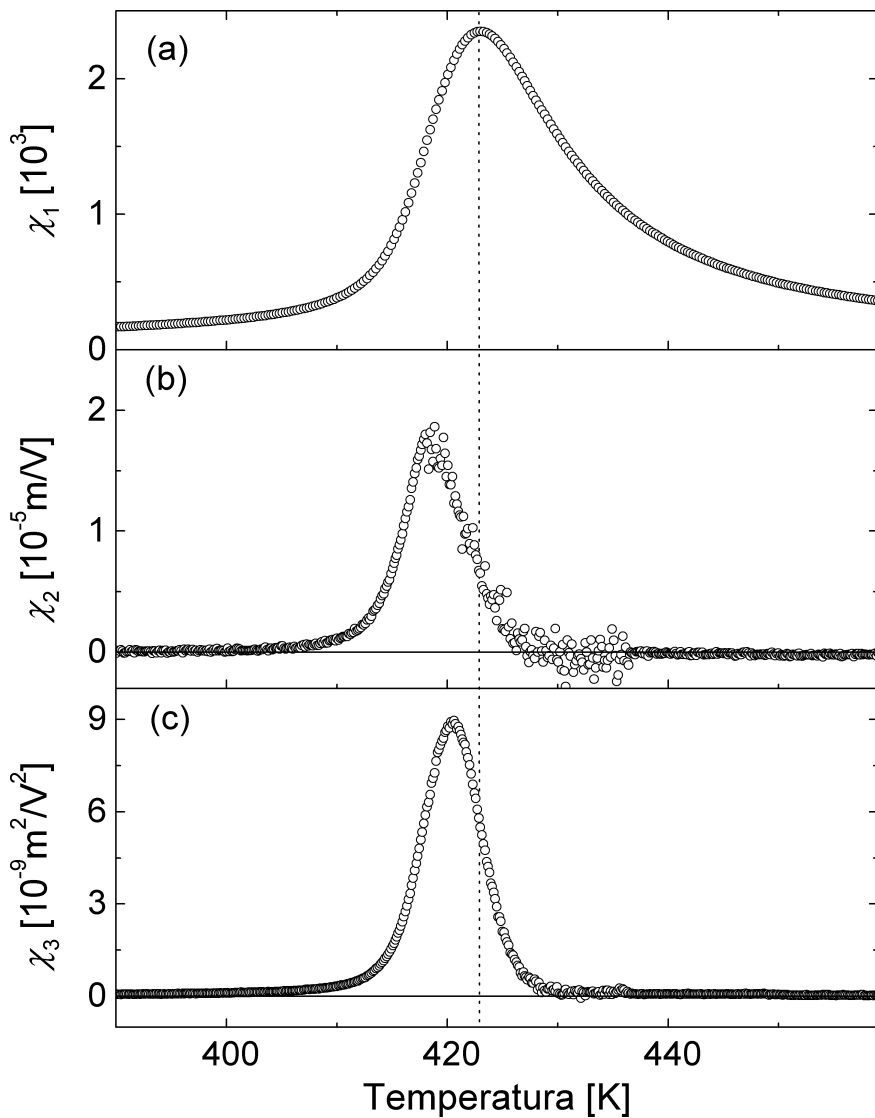


Rys. 11. Temperaturowa zależność współczynnika nieliniowości  $B$  kryształu germanianu ołowiu

### 6.2.2. Germanian ołowiu domieszkowany barem

Zastąpienie niewielkiej ilości kationów  $\text{Pb}^{2+}$  kationami  $\text{Ba}^{2+}$  w istotny sposób wpływa na właściwości dielektryczne roztworu stałego  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  (LGO:Ba). Dla wartości  $x = 0-0,05$  obserwuje się: liniowe zmniejszanie wartości  $T_c$  ( $\Delta T_c/x \sim 17,5 \text{ K mol}^{-1}$ ), obniżanie maksymalnej wartości podatności elektrycznej, rozmycie temperaturowej zależności liniowej podatności elektrycznej oraz zmniejszanie polaryzacji spontanicznej wraz ze wzrostem koncentracji kationów  $\text{Ba}^{2+}$  [86]. Ponieważ kationy  $\text{Ba}^{2+}$  mają większy promień jonowy od kationów  $\text{Pb}^{2+}$  [91], umieszczenie ich w sieci krystalicznej germanianu ołowiu staje się źródłem lokalnych naprężeń mechanicznych. Naprężenia te powodują zwiększenie średnich parametrów komórki elementarnej [86]. Pomimo rozmycia temperaturowej zależności podatności elektrycznej, niektórzy autorzy sugerują, że podobnie jak w czystym germanianie ołowiu, również w germanianie ołowiu domieszkowanym kationami baru ferroelektryczne przejście fazowe jest typu ciągłego [92, 93]. Rozstrzygnięciem pomiędzy ciągłym a nieciągłym charakterem ferroelektrycznego przejścia w domieszkowanym barem kryształ germanianu ołowiu mogłyby być rezultaty pomiarów nieliniowej odpowiedzi dielektrycznej tego kryształu. Wyniki pomiarów liniowej i nieliniowej podatności elektrycznych kryształu o orientacji  $c$  domieszkowanego kationami  $\text{Ba}^{2+}$  germanianu ołowiu dla  $x = 0,02$  przed-

stawiono na rys. 12. Stosowano pole pomiarowe o częstotliwości 1 kHz i amplitudzie  $E_0 = 15 \text{ kV m}^{-1}$ . Zastąpienie 2% kationów  $\text{Pb}^{2+}$  kationami  $\text{Ba}^{2+}$  obniża temperaturę przejścia fazowego o prawie 30 stopni. Ponadto zmniejsza kilkakrotnie wartość maksymalnej liniowej podatności elektrycznej oraz wpływa na rozmycie temperaturowej zależności  $\chi_1(T)$  (rys. 12 a). Do opisu tej rozmytej zależności  $\chi_1(T)$  nie znajduje już zastosowania prawo Curie—Weissa.



Rys. 12. Temperaturowa zależność liniowej (a), nieliniowej drugiego rzędu (b) i nieliniowej trzeciego rzędu (c) podatności elektrycznej kryształu LGO:Ba dla  $x = 0,02$

Nie stwierdzono mierzalnej wartości  $\chi_2(T)$  w przypadku niespolaryzowanego czystego kryształu LGO, jednak dla domieszkowanego germanianu ołowiu można tę nieliniową podatność zaobserwować (rys. 12 b). Podatność ta pojawia się około siedem stopni powyżej temperatury  $T_m$ , w której  $\chi_1(T)$  osiąga wartość maksymalną. Świadczy to o tym, że w kryształach LGO:Ba powyżej tej temperatury występuje niezerowa wypadkowa polaryzacja. Może być ona związana z obecnością obszarów polarnych, które mogą powstawać pod wpływem lokalnych naprężeń sieci krystalicznej wywołanych wprowadzonymi kationami  $Ba^{2+}$ .

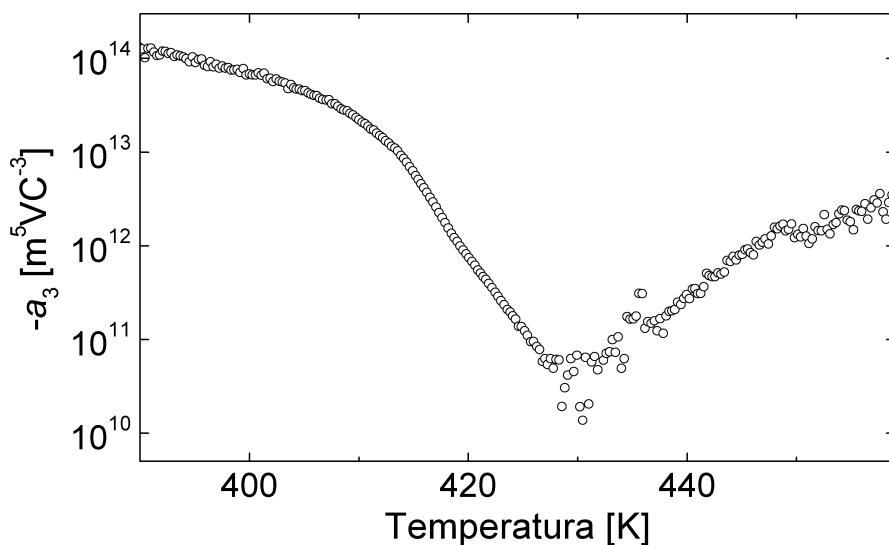
Również temperaturowa zależność nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu przedstawiona na rys. 12 c ma całkowicie odmienny charakter, niż ta obserwowana dla niedomieszkowanego germanianu ołowiu. W całym zakresie temperatury  $\chi_3$  ma wartości dodatnie. Jednak wartości te są o ponad rząd mniejsze niż w przypadku czystego germanianu ołowiu. Ponadto obserwowane jest tylko jedno ekstremum — maksimum na temperaturowej zależności  $\chi_3$  w temperaturze 420,7 K. Temperatura ta jest o 2,2 K niższa od temperatury  $T_m$ . Brak jest natomiast zmiany znaku  $\chi_3$  w temperaturze przejścia fazowego. Wobec tego można by wysnuć wniosek, iż obserwowane ferroelektryczne przejście fazowe ma nieciągły charakter. Jednak tak nie musi być. Przedstawione we wstępie rozważania dotyczyły klasycznych ferroelektrycznych przejść fazowych. Jedną z głównych cech takich przejść jest zanik polaryzacji ferroelektryka w temperaturze przejścia fazowego z fazy ferroelektrycznej do paraelektrycznej. W przypadku domieszkowanego germanianu ołowiu mamy inną sytuację. Powyżej temperatury przejścia fazowego również występuje niezerowa wypadkowa polaryzacja kryształu. Jej obecność uwiadamia się na temperaturowej zależności nieliniowej podatności elektrycznej drugiego rzędu. Obecność niezerowej polaryzacji powyżej temperatury  $T_C$  może prowadzić do zmiany charakteru temperaturowej zależności  $\chi_3$  podczas ciągłej ferroelektrycznej przemiany fazowej [94]. W ramach teorii LGD nieliniowa podatność elektryczna trzeciego rzędu jest określona następującym równaniem [56, 94]:

$$\chi_3 = -\varepsilon_0^3 B \chi_1^4 (1 - 18\varepsilon_0 B P^2 \chi_1). \quad (33)$$

W fazie paraelektrycznej polaryzacja  $P$  powinna znikać. W przypadku ciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego  $B$  jest dodatnie, dlatego  $\chi_3$  powinno mieć wartości ujemne. Jednak, jeśli powyżej  $T_C$  występują obszary polarne, sytuacja się zmienia. Należy zwrócić uwagę na to, że  $\chi_3$  jest zależne od kwadratu polaryzacji  $P$ . Nawet w przypadku skompensowanej polaryzacji, gdy jej wartość średnia wynosi zero, wartość średnia z jej kwadratu jest niezerowa. Jeśli wartość występującego w równaniu (33) wyrażenia  $18\varepsilon_0 B P^2 \chi_1$  będzie większa od jedności, to  $\chi_3$  będzie dodatnie. Ponadto, jeśli polaryzacja kryształu będzie się zmieniała w sposób ciągły w otoczeniu przejścia fazowego i zanikała dopiero powyżej niego, to temperaturowa zależność nieliniowej podatności trzeciego rzędu będzie

się charakteryzowała jedynie maksimum w pobliżu temperatury ferroelektrycznej przemiany fazowej zamiast zmianą znaku w temperaturze przejścia fazowego. Tego typu sytuacja ma miejsce w przypadku domieszkowanego barem germanianu ołowiu.

Ponieważ powyżej  $T_C$  obserwuje się niezerową polaryzację badanej próbki, do obliczenia współczynnika nieliniowości  $B$  nie można stosować równania (15). Dlatego zamiast współczynnika  $B$  obliczono współczynnik  $a_3$ , używając równania (16). Temperaturową zależność współczynnika  $a_3$  przedstawiono na rys. 13. W prezentowanym na rysunku zakresie temperatury współczynnik ten zmienia swą wartość o ponad trzy rzędy. Ponadto jest on ujemny w całym zakresie temperatury i wykazuje ekstremum w pobliżu temperatury  $T_m$ . Tego typu temperaturowa zależność współczynnika  $a_3$  jest charakterystyczna dla ferroelektrycznych relaksorów [95].



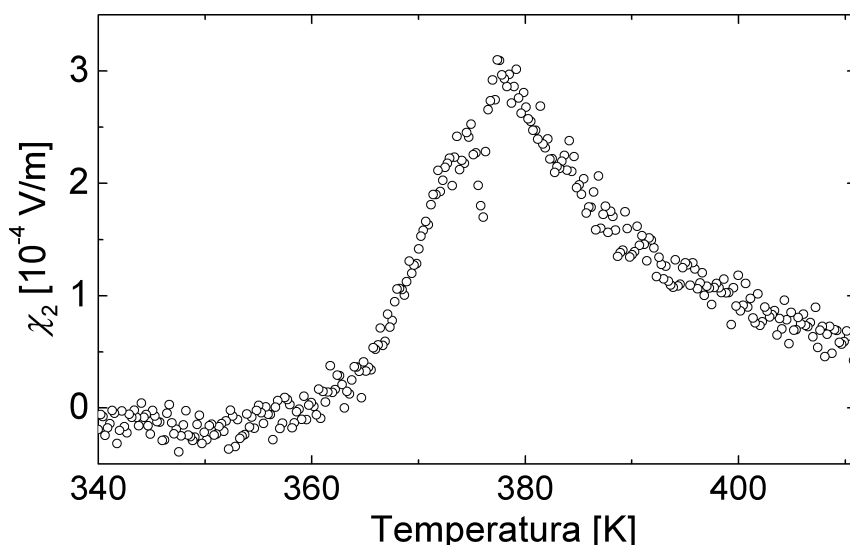
Rys. 13. Temperaturowa zależność współczynnika nieliniowości  $a_3$  kryształu LGO:Ba o orientacji  $c$

Na podstawie uzyskanych wyników nie można jednoznacznie określić, czy obserwowane przejście fazowe jest ciągłe, czy też nieciągłe. Można natomiast stwierdzić, że domieszka baru wprowadzona do kryształu germanianu ołowiu powoduje rozmycie przejścia fazowego.

### 6.3. Tytanian baru

Tytanian baru  $\text{BaTiO}_3$  (BT) jest reprezentantem materiałów ferroelektrycznych o strukturze perowskitu. Występuje w nim nieciągłe, ferroelektryczne przejście fazowe między tetragonalną fazą ferroelektryczną a regularną fazą paraelektryczną [7, 28]. W tytanianie baru zachodzą również dwa nieciągłe przejścia fazowe między fazami ferroelektrycznymi [28]. Podejmuje się kolejne próby stworzenia termodynamicznego modelu opisującego nieliniowe właściwości tego kryształu [96–98]. Jednak analiza dotychczasowych wyników pomiarów uzyskanych w obecności wysokich stałych pól elektrycznych ( $20 \text{ MVm}^{-1}$  [96]) wymaga użycia równania stanu zawierającego wyrazy aż do członu zawierającego  $P^7$ . Dopiero wówczas uzyskuje się, oczekiwaną przez teorię LGD, temperaturową niezależność współczynnika nieliniowości  $B$  [98].

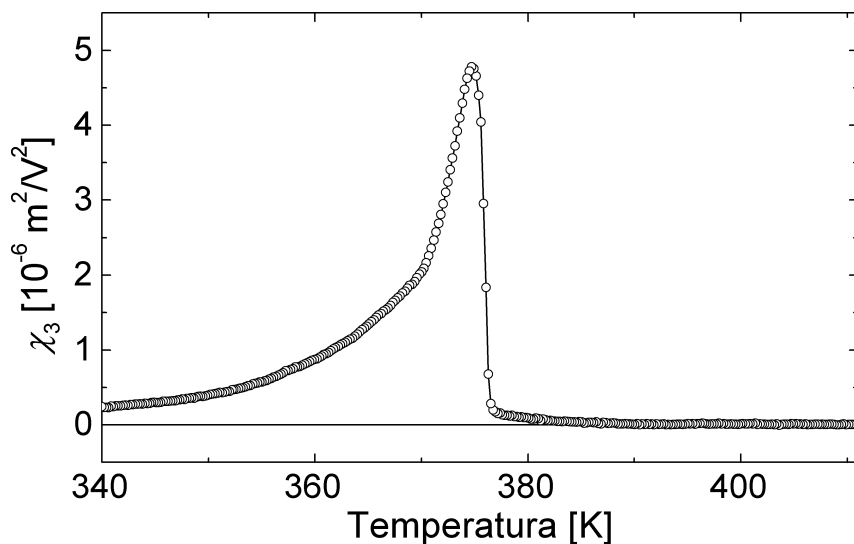
Poniżej prezentowane są wyniki pomiarów nieliniowych właściwości dielektrycznych kryształu tytanianu baru. Pomiarzy przeprowadzono z zastosowaniem pola pomiarowego o niskiej amplitudzie, wynoszącej tylko  $4 \text{ kVm}^{-1}$ , i częstotliwości 1 kHz. W fazie ferroelektrycznej badany kryształ znajdował się w stanie polidomenowym. Wyznaczoną dla tytanianu baru temperaturową zależność nieliniowej podatności elektrycznej drugiego rzędu przedstawiono na rys. 14. Wartości tej podatności są jednymi z najmniejszych prezentowanych w niniejszej pracy, niemniej jednak świadczą o niecałkowitym skompensowaniu struktury domenowej w fazie ferroelektrycznej w tym kryształach. Natomiast niewielka wypadkowa



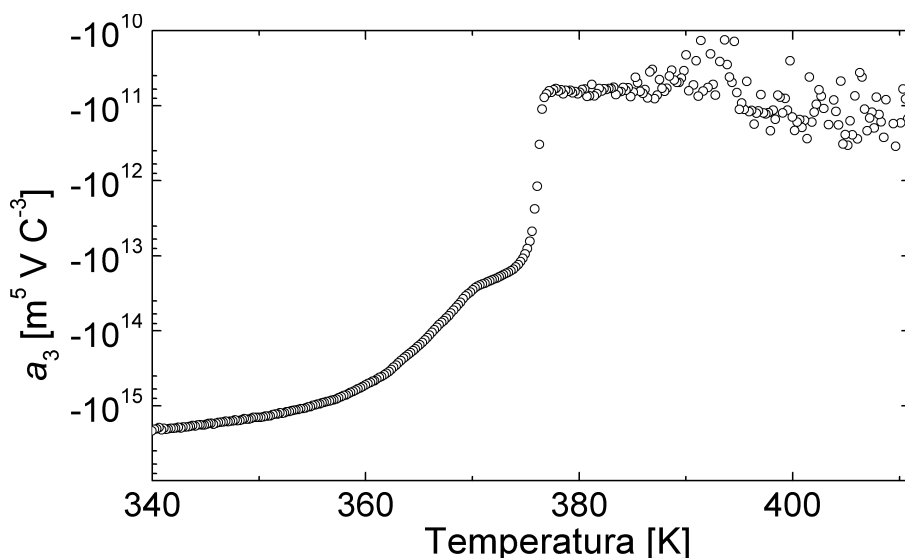
Rys. 14. Temperaturowa zależność nieliniowej podatności elektrycznej drugiego rzędu kryształu tytanianu baru



polaryzacja, obserwowana w fazie paraelektrycznej, może być związana z obecnością naładowanych elektrycznie warstw powierzchniowych w tytanianie baru [99]. Rysunek 15 ilustruje temperaturową zależność nieliniowej podatności trzeciego rzędu tytanianu baru. Zgodnie z przewidywaniami teorii termodynamicznej dla nieciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego, przedstawionymi we wstępie,  $\chi_3$  ma dodatnie wartości zarówno w tetragonalnej fazie ferroelektrycznej, jak i w regularnej fazie paraelektrycznej. W pobliżu ferroelektrycznego przejścia fazowego obserwuje się jedynie gwałtowną zmianę wartości  $\chi_3$ , nie ma natomiast jego zmiany znaku, jak to miało miejsce w przypadku ciągłej ferroelektrycznej przemiany fazowej. Na rys. 16 pokazano temperaturową zależność współczynnika  $a_3$ . Szczególnie interesujące są wyniki uzyskane w zakresie fazy paraelektrycznej, gdzie  $a_3 = B$ . Po pierwsze, w fazie paraelektrycznej współczynnik ten jest ujemny, co jest podstawową cechą nieciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego. Po drugie, w fazie paraelektrycznej, w pobliżu przejścia fazowego ( $0 < \tau < 0,02$ ), jest on niezależny od temperatury. Współczynniki równania stanu nie powinny wykazywać zależności temperaturowej. Należy podkreślić, że tę temperaturową niezależność współczynnika  $a_3$  uzyskano bez konieczności rozwijania równania stanu do wyrazu  $P^7$ . Ten rezultat świadczy o wysokiej precyzji i wiarygodności wyników uzyskiwanych z zastosowaniem używanej metody pomiarowej. Obserwowana w fazie ferroelektrycznej zależność  $a_3$  od temperatury wynika ze zmian struktury domenowej w tej fazie. Nieco gorzej, niż to miało miejsce w przypadku TGS, wypada porównanie otrzymanych wartości współczynnika  $a_3 = B$  z wartościami  $B$  w fazie paraelektrycznej zmierzonymi z zastoso-



Rys. 15. Temperaturowa zależność nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu kryształu  $\text{BaTiO}_3$



Rys. 16. Temperaturowa zależność współczynnika  $a_3$  kryształu tytanianu baru

waniem stałego pola elektrycznego [98]. Prezentowane na rys. 16 wartości są o rząd wielkości większe od publikowanych wcześniej. Biorąc jednak pod uwagę rozrzut publikowanych wartości współczynnika  $B$  od  $-4 \times 10^8 \text{ m}^5 \text{VC}^{-3}$  [100] do  $-20 \times 10^8 \text{ m}^5 \text{VC}^{-3}$  [101], porównanie to można uznać za zadowalające. Należy podkreślić, że podczas pomiarów ze stałym polem elektrycznym typowa wartość tego pola to dziesiątki  $\text{MVm}^{-1}$ . Pola te mogą zmieniać stan badanego obiektu.

## 6.4. Niobian strontowo-barowy (SBN)

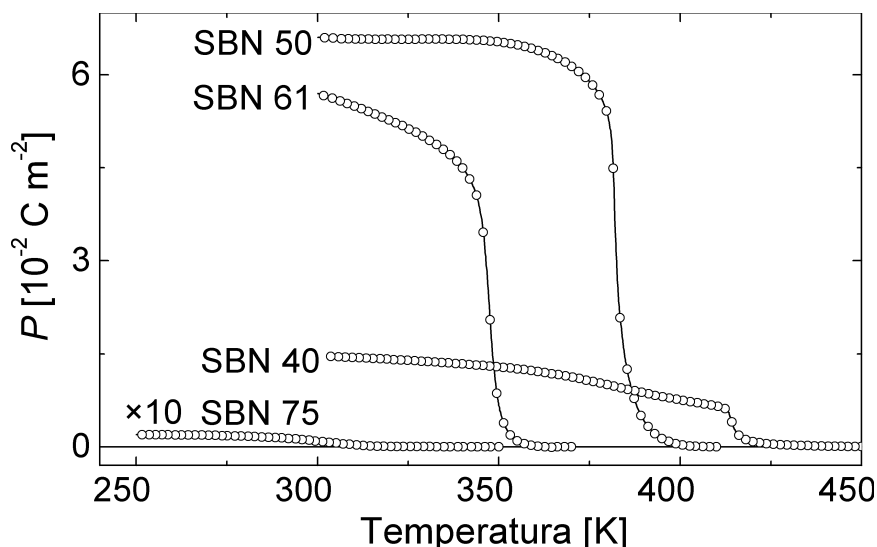
Kryształy niobianu strontowo-barowego  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN  $x$ ) mają strukturę brązu wolframowego o symetrii punktowej  $4mm$  w fazie ferroelektrycznej i  $4/mmm$  w fazie paraelektrycznej [102]. Ogólny wzór chemiczny opisujący komórkę elementarną o takiej strukturze może mieć postać  $(A')_4(A'')_2C_4B_{10}O_{30}$  lub  $(A')_4(A'')_2B_{10}O_{30}$  [103]. W niobianie strontowo-barowym pozycje  $A'$ ,  $A''$  zajmują kationy  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$ , natomiast pozycja  $B$  jest zajęta przez kation  $\text{Nb}^{5+}$ . Wszystkie pozycje  $C$  w SBN są nieobsadzone. Jest to struktura otwarta, ponieważ w stechiometrycznym kryształcie kationy  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$  zajmują tylko pięć z sześciu dostępnych im pozycji krystalograficznych  $A'$ ,  $A''$ . W ten sposób jedna szóstą dostępnych tym kationom węzłów sieci krystalicznej pozostaje nieobsadzona. Ponieważ pozycje te są zajmowane w sposób przypadkowy, wprowadza to naturalny nieporządek do struktury krystalicznej niobianu strontowo-barowego. Nieporządek ten

może być źródłem bezładnych pól elektrycznych. Obecność tego typu pól leży u podstaw właściwości charakterystycznych dla ferroelektrycznych relaksorów [37, 104, 105]. SBN nie zalicza się jednak do kanonicznych relaksorów, ponieważ występuje w nim spontaniczne, strukturalne przejście fazowe pomiędzy fazą ferroelektryczną a paraelektryczną. W wyniku zmiany stosunku molowego kationów strontu do kationów baru mogą się zmieniać właściwości fizyczne kryształów SBN [25]. Zmiany te jednak nie wpływają na symetrię sieci krystalicznej ani w fazie ferroelektrycznej, ani paraelektrycznej. Kryształy o składzie chemicznym  $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN 61) krystalizują w sposób kongruentny. Dlatego najłatwiej jest uzyskać kryształy o tym składzie charakteryzujące się wysoką jakością optyczną i bardzo dobrymi właściwościami elektrooptycznymi [106]. Z typu struktury krystalicznej oraz jej symetrii wynika silna anizotropia właściwości fizycznych kryształów SBN. SBN jest kryształem jednoosiowym, którego oś  $c$  jest osią polarną poniżej  $T_c$ . W przypadku SBN 75 maksymalna wartość podatności w kierunku  $c$  wynosi prawie 35 000, podczas gdy w kierunku  $a$  nie przekracza 700 [107]. Z wartością liniowej podatności są związane wartości nieliniowych podatności [56]. Wobec tego należy oczekiwać, że w kierunku prostopadłym do osi polarnej nieliniowa odpowiedź dielektryczna kryształu SBN będzie o dwa rzędy mniejsza niż w kierunku osi polarnej. Brak jest jednak systematycznych badań nieliniowych właściwości dielektrycznych kryształów SBN dla większej ilości składów. Prezentowane poniżej wyniki uzyskano w przypadku zorientowanych krytalograficznie próbek o orientacji  $c$ , gdzie oś tetragonalna była prostopadła do głównej powierzchni próbek. Zbadany został wpływ koncentracji kationów  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$  oraz wybranych domieszek na nieliniowe właściwości dielektryczne SBN.

### 6.4.1. SBN niedomieszkowany

Kryształy niobianu strontowo-barowego o składach odpowiadających  $x = 0,40, 0,50, 0,61$  i  $0,70$  zostały wyhodowane metodą Czochrańskiego. W celu określenia ich stanu polarnego jako pierwszy dla próbek SBN wykonano pomiar prądu stymulowanego termicznie. Przed pomiarami do próbek nie przykładano pola elektrycznego. Również pomiar prądu odbywał się bez obecności pola elektrycznego. Na rys. 17 przedstawiono wypadkową polaryzację w kierunku osi tetragonalnej kryształów SBN zmierzoną w procesie grzania. Stwierdzono, że próbki o orientacji  $c$  wszystkich badanych składów mają niezerową wypadkową polaryzację, która zanika w procesie grzania i spontanicznie, bez obecności zewnętrznego pola elektrycznego, odtwarza się w procesie chłodzenia. Wobec tego spontanicznie powstająca struktura domenowa w kryształach SBN jest nieskompensowana. Otrzymane wartości wypadkowej polaryzacji są oczywiście mniejsze od wartości

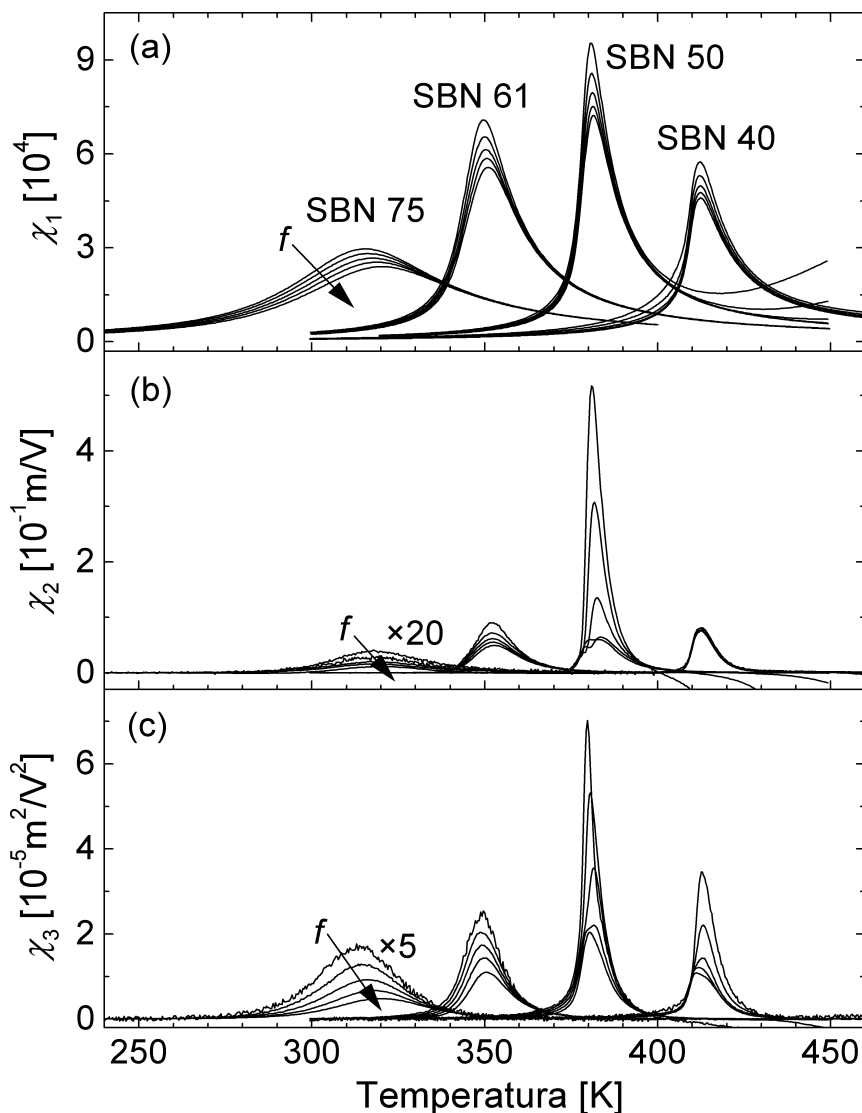
uzyskiwanych podczas pomiarów, w których kryształ jest poddawany działaniu stałego pola elektrycznego. W tego typu pomiarach otrzymuje się dla kryształów SBN 61 polaryzację około  $0,27 \text{ Cm}^{-2}$  [31], natomiast dla SBN 75 wynosi ona  $0,12 \text{ Cm}^{-2}$  [107]. Porównując te wartości z danymi z rys. 17, można wywnioskować, iż w kryształach SBN 75 spontanicznie powstająca struktura domenowa jest w największym stopniu skompensowana. Zanik polaryzacji wszystkich badanych kryształów SBN nie następuje w ściśle określonej temperaturze. Są obserwowane charakterystyczne dla relaksorów „ogony” polaryzacji [31]. W miarę wzrostu zawartości strontu w kryształach zanik polaryzacji następuje w coraz niższej temperaturze. Jest to związane z obniżaniem się temperatury przejścia fazowego wraz ze wzrostem koncentracji kationów strontu [25].



Rys. 17. Temperaturowe zależności wypadkowej polaryzacji w kierunku osi tetragonalnej kryształów SBN o różnym stosunku molowym kationów strontu do kationów baru. Na rysunku zaznaczono co dwudziesty punkt pomiarowy

Na rys. 18 przedstawiono temperaturowe zależności liniowej, nieliniowej drugiego i trzeciego rzędu podatności elektrycznej dla częstotliwości pola pomiarowego: 10, 31, 100, 316 i 1000 Hz. Podobnie jak w przypadku pomiarów wypadkowej polaryzacji, również dla podatności liniowej i nieliniowych położenia maksimum tych zależności wraz ze wzrostem koncentracji strontu przesuwają się w kierunku niższych temperatur. Liniowa podatność elektryczna (rys. 18 a) wykazuje silną dyspersję. Dyspersja ta jest wynikiem ruchu ścian domenowych w fazie ferroelektrycznej oraz obecności obszarów polarnych w fazie paraelektrycznej [108]. Temperatura  $T_m$ , w której występuje maksimum liniowej podatności elektrycznej SBN 40, praktycznie nie zależy od częstotliwości pola pomiaro-

wego. Jednak wraz ze wzrostem koncentracji strontu pojawia się coraz silniejsza, charakterystyczna dla ferroelektrycznych relaksorów, zależność temperatury  $T_m$  od częstotliwości pola pomiarowego. Dla kryształu SBN 75 zmiana częstotliwości z 10 Hz na 1000 Hz powoduje przesunięcie położenia maksimum  $\chi_1$  o 5 K w kierunku wyższych temperatur.

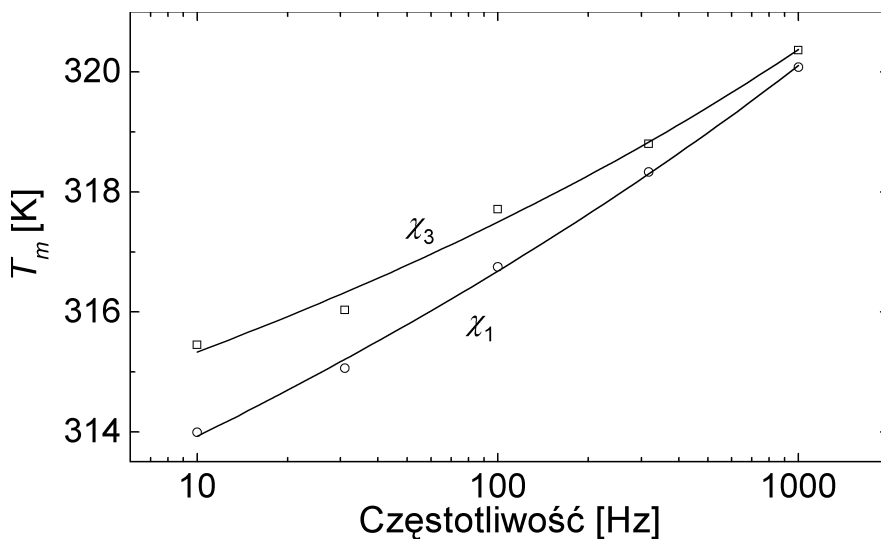


Rys. 18. Temperaturowe zależności liniowej (a), nieliniowej drugiego rzędu (b) i nieliniowej trzeciego rzędu (c) podatności elektrycznej kryształów SBN o orientacji  $c$   
 $f = 10, 31, 100, 316$  i  $1000$  Hz

We wszystkich badanych kryształach obserwowano mierzalną nieliniową podatność elektryczną drugiego rzędu (rys. 18 b). Należy zwrócić uwagę na to, że  $\chi_2$  jest niezerowe zarówno w fazie ferroelektrycznej, jak i w fazie paraelektrycznej w pobliżu temperatury przejścia fazowego. Wynik ten jest kolejnym argumentem potwierdzającym stwierdzenie, że kryształy SBN mają nieskompensowaną strukturę domenową w fazie ferroelektrycznej. Ponadto wskazuje on na obecność obszarów polarnych w fazie paraelektrycznej. Rezultat ten jest zgodny z wcześniej prezentowanymi wynikami pomiarów prądów termicznie stymulowanych. Największe wartości nieliniowej podatności elektrycznej drugiego rzędu ma kryształ SBN 50. Jest to ściśle związane z tym, że kryształ ten również miał największą wartość wypadkowej polaryzacji (rys. 17) [56]. Z kolei kryształ SBN 75 o najmniejszej wypadkowej polaryzacji odznacza się także najmniejszą nieliniową podatnością elektryczną  $\chi_2$ .

Na rys. 18 c przedstawiono temperaturowe zależności nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu badanych kryształów SBN. Wszystkie prezentowane zależności charakteryzują się silną dyspersją. Zgodnie z fenomenologicznym modelem dynamicznej nieliniowej odpowiedzi dielektrycznej relaksorów, źródłem tej dyspersji jest dyspersja liniowej podatności elektrycznej, która również została zaobserwowana w kryształach SBN [10]. Dla wszystkich składów obserwuje się maksimum na prezentowanych temperaturowych zależnościach  $\chi_3(T)$  w pobliżu temperatur, w których ich liniowa podatność elektryczna osiągała maksymalną wartość. Położenie maksimum  $\chi_3(T)$  zależy od częstotliwości w podobny sposób jak w przypadku  $\chi_1$ . Z tego powodu praktycznie brak jest zmiany położenia maksimum dla SBN 40, natomiast w miarę zwiększania koncentracji  $\text{Sr}^{2+}$  położenie tych maksimum coraz silniej zależy od częstotliwości pola pomiarowego. Dla SBN 50 przesunięcie wynosi 0,6 K, dla SBN 61 ma wartość 1,4 K, a dla SBN 75 przekracza 4,8 K przy zwiększeniu częstotliwości pomiarowej z 10 Hz do 1000 Hz. Do opisu częstotliwościowej zależności położenia maksimum liniowej podatności elektrycznej ferroelektrycznych relaksorów używa się równania Vogela—Fulchera (7). Choć do niedawna [109] równanie VF było jedynie zależnością empiryczną, jednak znajdowało również zastosowanie do czystych i domieszkowanych ceram kryształów SBN 61 [110]. Zależność położenia maksimum liniowej i nieliniowej podatności trzeciego rzędu kryształu SBN 75 od częstotliwości pola pomiarowego przedstawiono na rys. 19. Można się było spodziewać, że zależność VF będzie się odnosić do liniowej podatności, jednak zależność ta również dobrze opisuje położenie maksimum  $\chi_3$ . Wyznaczona dla  $\chi_3$  temperatura zamrażania wynosi  $300 \pm 14$  K, natomiast dla  $\chi_1$  jest ona równa  $288 \pm 12$  K. Różnica otrzymanych dla obu podatności elektrycznych temperatur zamrażania wynika z tego, że  $T_m$  liniowej podatności znacznie bardziej zależy od częstotliwości pola pomiarowego niż  $T_m$  nieliniowej podatności trzeciego rzędu. Charakterystyczną cechą  $\chi_3$  kryształów SBN jest również to, że podatność ta ma jedynie wartości dodatnie. Nie obserwuje się takiej zmiany znaku  $\chi_3$  w temperaturze przejścia fazowego, jak w przypadku

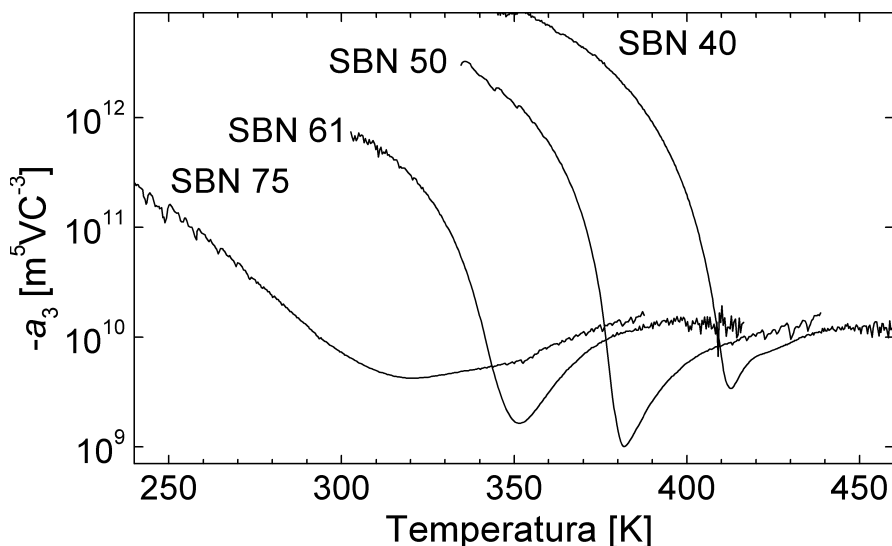
kryształów TGS czy LGO. Nie wskazuje to jednak jednoznacznie na nieciągły charakter przejścia fazowego w SBN. Obecność obszarów polarnych powyżej temperatury przejścia fazowego do fazy paraelektrycznej może powodować, że, nawet jeśli ferroelektryczne przejście fazowe miało charakter ciągły, to nieliniowa podatność elektryczna trzeciego rzędu będzie miała dodatni znak również w fazie paraelektrycznej [56, 94]. Jest tu więc sytuacja podobna do tej, z jaką spotkano się w przypadku domieszkowanego barem germanianu ołowiu. Wobec tego problem charakteru przejścia fazowego w SBN nadal pozostaje otwarty. Celowe wydaje się porównanie ilościowe prezentowanych wyników z rezultatami innych autorów. Porównanie to można przeprowadzić tylko dla tych materiałów, dla których analogiczne pomiary zostały wykonane. W przypadku kryształu SBN 61 wartości liniowej i nieliniowej podatności elektrycznej drugiego i trzeciego rzędu są zbliżone do wcześniej prezentowanych [63].



Rys. 19. Częstotliwościowe zależności temperatury  $T_m$  liniowej i nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu kryształu SBN 75. Linie ciągłe przedstawiają dopasowanie zależności VF do danych pomiarowych

Używając zmierzonych wartości  $\chi_1$  i  $\chi_3$ , można obliczyć wartości współczynnika  $a_3$ . Pomimo tego, że zarówno  $\chi_1$ , jak i  $\chi_3$  wykazują silną dyspersję, obliczone na ich podstawie  $a_3$  praktycznie dyspersji nie wykazuje. Dlatego też na rys. 20 przedstawiono temperaturowe zależności tego współczynnika jedynie dla częstotliwości 1 kHz. Zależności te są podobne do prezentowanej na rys. 13 dla germanianu ołowiu domieszkowanego barem. Współczynnik  $a_3$  ma ujemne wartości w zakresie temperatury obejmującym zarówno fazę ferroelektryczną, jak i paraelektryczną. Obserwuje się silną zależność tego współczynnika od temperatury,

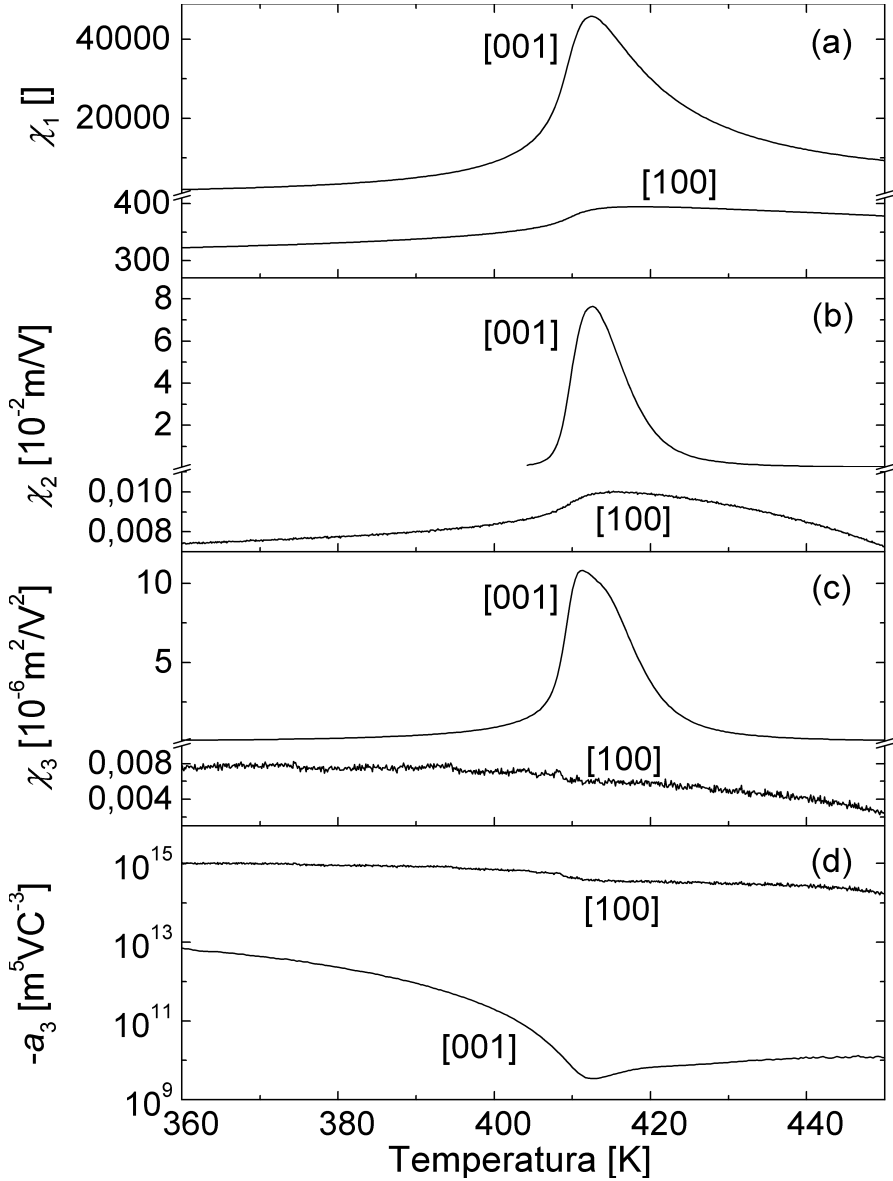
szczególnie w pobliżu  $T_m$ . Obecność wyraźnych ekstremów na prezentowanych zależnościach świadczy o ferroelektrycznej naturze obserwowanych przejść fazowych [95]. Podobnie jak to miało miejsce w przypadku podatności elektrycznych, również temperaturowa zależność wartości bezwzględnej współczynnika  $a_3$  kryształu SBN 61 jest zbliżona do wcześniej prezentowanej [95].



Rys. 20. Temperaturowe zależności współczynnika  $a_3$  kryształów SBN dla częstotliwości  $f = 1$  kHz

Na podstawie danych literaturowych o anizotropii liniowej podatności elektrycznej kryształów SBN wysunięto przypuszczenie, że nieliniowa odpowiedź dielektryczna tych kryształów również będzie wykazywać anizotropię. Ze względu na symetrię kryształu  $4mm$  w fazie ferroelektrycznej tensor liniowej podatności elektrycznej ma trzy niezerowe składowe, w tym dwie niezależne, natomiast tensor nieliniowej podatności elektrycznej drugiego rzędu ma siedem niezerowych składowych, w tym dwie niezależne, tensor nieliniowej podatności trzeciego rzędu zaś — dwadzieścia jeden niezerowych, w tym tylko cztery składowe niezależne [1]. Przedstawione na rys. 21 temperaturowe zależności liniowej i nieliniowych podatności elektrycznych kryształu SBN 40 dla orientacji wzdłuż osi polarnej i w kierunku prostopadłym do niej uwiadcniają anizotropię właściwości dielektrycznych tego kryształu. Dla częstotliwości pola pomiarowego  $f = 1$  kHz liniowa podatność (rys. 21 a) w kierunku  $[100]$  osiąga maksymalną wartość 394, gdy tymczasem w kierunku  $[001]$  dochodzi ona aż do 46 000. Wobec tego podatności te różnią się o ponad dwa rzędy wielkości. Pomimo że w kierunku  $[100]$  liniowa podatność elektryczna SBN 40 ma małą wartość maksymalną i wykazuje niewielkie względne zmiany temperaturowe, jednak przejściu fazowemu odpowiada wyraźna ano-





Rys. 21. Temperaturowe zależności liniowej (a), nieliniowej drugiego rzędu (b) i nieliniowej trzeciego rzędu (c) podatności elektrycznej oraz współczynnika  $a_3$  (d) kryształu SBN 40 dla próbek o orientacji  $c$  ([001]) i orientacji  $a$  ([100])  
 $f = 1 \text{ kHz}$

malia na jej temperaturowej zależności. Również na temperaturowych zależnościach nieliniowej podatności elektrycznej drugiego rzędu w pobliżu temperatury przejścia fazowego obserwuje się anomalie zarówno dla próbki o orientacji  $c$ , jak

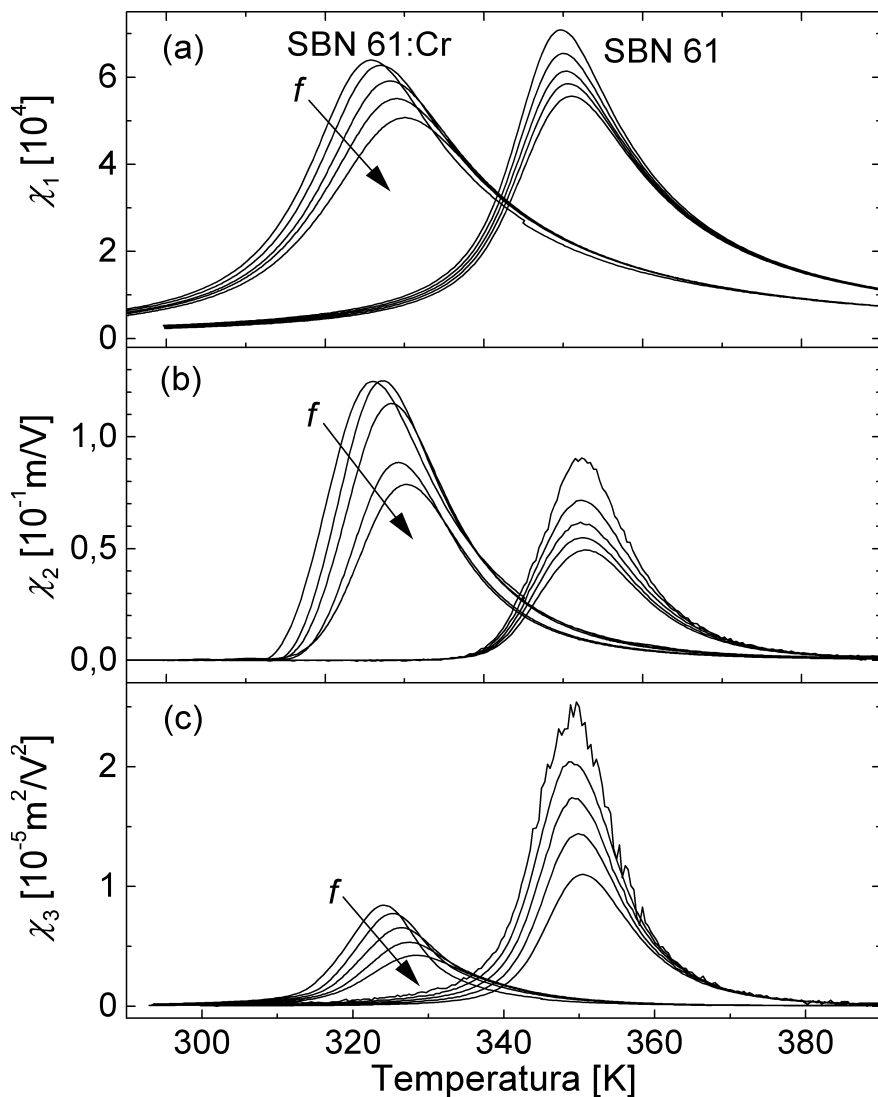
i w przypadku próbki o orientacji  $a$  (rys. 21 b). Jednak w kierunku [100] zależność  $\chi_2(T)$  jest o wiele bardziej „rozmyta” niż w kierunku [001]. O ile kierunek [001] jest kierunkiem polarnym w kryształ SBN, o tyle kierunek [100] takim już nie jest. Można uważać zatem, że w tym kierunku wypadkowa polaryzacja powinna być zerowa, a co za tym idzie, również nieliniowa podatność drugiego rzędu powinna być zerowa. Jednak omawiany wcześniej nieporządek w sieci krystalicznej SBN może prowadzić do powstawania wypadkowej polaryzacji także w kierunku [100]. Polaryzacja ta nie jest więc bezpośrednio związana z właściwościami ferroelektrycznymi kryształu SBN. Porównując maksymalne wartości podatności  $\chi_2$  w obu omawianych kierunkach, dostrzega się jeszcze większą dysproporcję niż w przypadku podatności liniowej. Podatności  $\chi_2$  różnią się prawie o trzy rzędy wielkości. W miarę zwiększania rzędu nieliniowej podatności różnica ta się powiększa i w przypadku nieliniowej podatności trzeciego rzędu (rys. 21 c) w pobliżu przejścia fazowego  $\chi_3$  w kierunku [100] jest ponad 1800 razy mniejsze niż w kierunku [001]. Ponadto na temperaturowej zależności nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu brak jest ekstremum w pobliżu temperatury przejścia fazowego. Jest to jedyna tego typu zależność prezentowana w niniejszej pracy. Przedstawione na rys. 21 d temperaturowe zależności współczynnika  $a_3$  również są odmienne dla obu kierunków krystalograficznych. W kierunku [100] nie obserwuje się charakterystycznego dla ferroelektrycznych relaksorów ekstremum w pobliżu  $T_m$ . Wynika to z faktu, że kryształ jest jednoosiowy i w tym kierunku nie wykazuje właściwości ferroelektrycznych. Wartości bezwzględne współczynnika  $a_3$  w omawianych kierunkach różnią się od siebie o ponad sześć rzędów w pobliżu temperatury przejścia fazowego. W obu kierunkach jednak współczynnik ten, podobnie jak dla pozostałych kryształów SBN, ma wartości ujemne.

## 6.4.2. SBN domieszkowany chromem

Jak wspomniano na początku rozdziału 6, stechiometryczny SBN ma otwartą strukturę typu brązu wolframowego z naturalnie „wbudowanym” nieporządkiem. Nieporządek ten wpływa na właściwości tych kryształów. Wprowadzenie do sieci krystalicznej obcych atomów może zmienić istniejący w niej nieporządek. Jedną z domieszek, jaką można dodać do kryształu SBN, jest chrom. Ze względu na swój promień jonowy kationy  $\text{Cr}^{2+}$  mogą w niobianie strontowo-barowym zająć jedynie pozycje obsadzone przez kationy  $\text{Nb}^{5+}$  [111]. Wobec tego taka domieszka wprowadza nieporządek do podsieci  $B$ , która uprzednio była całkowicie wypełniona kationami  $\text{Nb}^{5+}$ . Ponadto ze względu na różną wartościowość kationów niobu i chromu konieczne jest powstanie luk w podsieci tlenu dla zachowania elektrycznej obojętności całego kryształu. Wprowadzenie niewielkiej ilości domieszki  $\text{Cr}^{2+}$

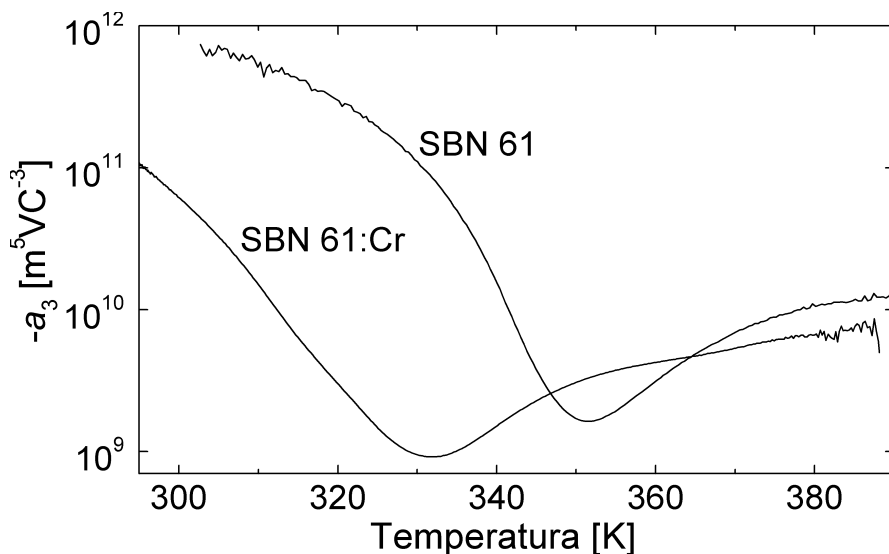
istotnie wpływa zarówno na liniową, jak i nieliniową odpowiedź dielektryczną nio-bianu strontowo-barowego [112].

Na rys. 22 przedstawiono temperaturowe zależności liniowej i nieliniowych podatności elektrycznych kryształu SBN 61 zawierającego 0,36% domieszki chromu. W celu łatwiejszego określenia wpływu tej domieszki na właściwości krysz-



Rys. 22. Temperaturowe zależności liniowej (a), nieliniowej drugiego rzędu (b) i nieliniowej trzeciego rzędu (c) podatności elektrycznej kryształów SBN 61:0,36% Cr i SBN 61 dla częstotliwości 10, 31, 100, 319 i 1000 Hz. Charakterystyki kryształu SBN 61 pochodzą z rys. 18

tału SBN 61 na rysunku tym dodatkowo umieszczono charakterystyki niedomieszkowanego kryształu SBN 61 (dane pochodzą z rys. 18). Porównując temperaturowe zależności liniowej podatności obu kryształów (rys. 22 a), można zauważyć, że wprowadzona domieszka obniża temperaturę przejścia fazowego i zmniejsza wartości liniowej podatności. Ponadto temperatura  $T_m$  wykazuje silniejszą zależność od częstotliwości dla kryształu domieszkowanego. Wprowadzenie nieizowalentnej domieszki ma również wpływ na stan polarny kryształu. Pomimo zmniejszenia się liniowej podatności, obserwuje się większe wartości nieliniowej podatności drugiego rzędu (rys. 22 b). Świadczy to o zwiększeniu się wypadkowej polaryzacji kryształu. Domieszka  $\text{Cr}^{2+}$  jest źródłem nieuporządkowania ładunków elektrycznych w podsieci  $B$ , która w niedomieszkowanych kryształach SBN była w całości wypełniona kationami  $\text{Nb}^{5+}$ . O ile domieszka  $\text{Cr}^{2+}$  zwiększa nieliniową podatność drugiego rzędu, o tyle ma ona odwrotny wpływ na nieliniową podatność trzeciego rzędu (rys. 22 c). Wartości  $\chi_3$  domieszkowanego kryształu są prawie trzykrotnie mniejsze niż kryształu niedomieszkowanego. Podobnie jak w przypadku  $\chi_1$ , również położenia maksimów na temperaturowych zależnościach  $\chi_3$  silniej zależą od częstotliwości dla kryształu domieszkowanego.



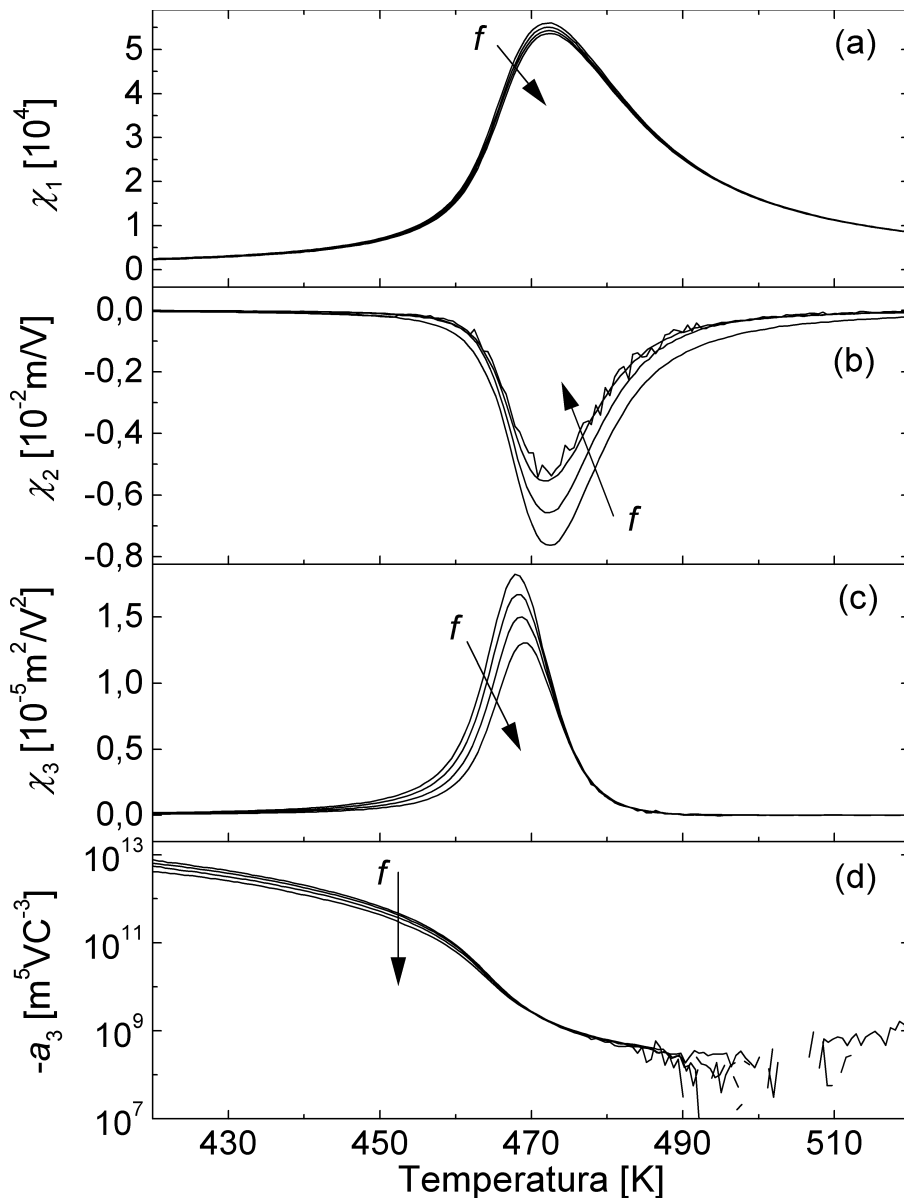
Rys. 23. Temperaturowe zależności współczynnika  $a_3$  kryształów SBN 61: 0,36% Cr i SBN 61 dla częstotliwości 1 kHz

Na rys. 23 pokazano temperaturowe zależności współczynnika  $a_3$  dla niedomieszkowanego i domieszkowanego chromem kryształu SBN 61. Obie te zależności mają jakościowo podobny charakter. Domieszka chromu powoduje obniżenie temperatury, w której jest obserwowane ekstremum na zależności  $a_3(T)$ . Ponadto wpływa na zmniejszenie wartości bezwzględnej współczynnika  $a_3$ . Ten fakt

oraz przytoczone porównanie można uznać za wystarczające dla uzasadnienia stwierdzenia, iż zwiększony w wyniku wprowadzenia domieszki chromu nieporządek w sieci krystalicznej niobianu strontowo-barowego zwiększa właściwości relaksorowe tego kryształu. Na zakończenie można dodać, że temperaturowa zależność wartości bezwzględnej współczynnika  $a_3$  kryształu SBN 61:Cr jest zbliżona do prezentowanej w pracy [95].

### 6.4.3. SBN domieszkowany sodem

W przeciwieństwie do kationów  $\text{Cr}^{2+}$  wprowadzone do niobianu strontowo-barowego kationy  $\text{Na}^+$  zajmują wolne pozycje w podsieci  $A$ . Dlatego wszystkie węzły sieci krystalicznej niobianu strontowo-barowo-sodowego  $(\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x})_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  (SBNN  $x$ ) są obsadzone [113]. Związek ten ma zamkniętą, całkowicie wypełnioną strukturę typu brązu wolframowego. Nie oznacza to jednak zaniku nieporządku w tej strukturze. W dalszym ciągu pozycje  $A$  są losowo zajmowane przez kationy  $\text{Ba}^{2+}$  i  $\text{Sr}^{2+}$  oraz dodatkowo przez  $\text{Na}^+$ . SBNN ma znacznie wyższą niż SBN o tej samej zawartości kationów  $\text{Sr}^{2+}$  temperaturę Curie. Dla składów o wartości  $x \approx 0,61$  różnica ta wynosi prawie 120 K [114]. Dzięki temu materiał ten ma lepsze, bardziej stabilne termicznie właściwości w zastosowaniach elektrooptycznych, dielektrycznych i piezoelektrycznych [103, 113]. Kolejną nową cechą SBNN w stosunku do SBN jest występowanie granicy morfotropowej. W ceramikach SBNN granica ta odpowiada składowi z  $x = 0,6$  [115]. Z tego powodu do badań nieliniowych właściwości dielektrycznych wybrano kryształ  $(\text{Sr}_{0,65}\text{Ba}_{0,35})_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  (SBNN 65) o składzie bliskim granicy morfotropowej. Na rys. 24 przedstawiono temperaturowe zależności liniowej i nieliniowych podatności elektrycznych oraz współczynnika  $a_3$  kryształu SBNN 65 o orientacji  $c$ . Na szczególną uwagę zasługuje praktycznie brak dyspersji liniowej podatności elektrycznej już kilka stopni poniżej temperatury  $T_m$  (rys. 24 a). Jedynie niewielka zależność  $\chi_1(f)$  jest obserwowana w otoczeniu  $T_m$  oraz powyżej tej temperatury. Niezerowa wartość nieliniowej podatności drugiego rzędu (rys. 24 b) świadczy o spontanicznym powstawaniu niezerowej wypadkowej polaryzacji w tym kryształach. Podobnie jak to miało miejsce w niedomieszkowanych kryształach SBN, powyżej  $T_m$  polaryzacja ta jest związana z występującymi w kryształach obszarami polarnymi, natomiast poniżej  $T_m$  wskazuje ona na tworzenie się nieskompensowanej struktury domenowej. Nieliniowa podatność elektryczna  $\chi_2$  wykazuje większą dyspersję w pobliżu  $T_m$  niż liniowa podatność. Natomiast nieliniowa podatność trzeciego rzędu (rys. 24 c) wykazuje dyspersję jedynie poniżej  $T_m$ . Jest to sytuacja odmienna od tej, jaka miała miejsce w kryształach SBN (rys. 18 c) i SBN:Cr (rys. 22 c). Natomiast podobnie jak we wcześniej wymienionych kryształach, również w SBNN  $\chi_3$  ma tylko dodatnie

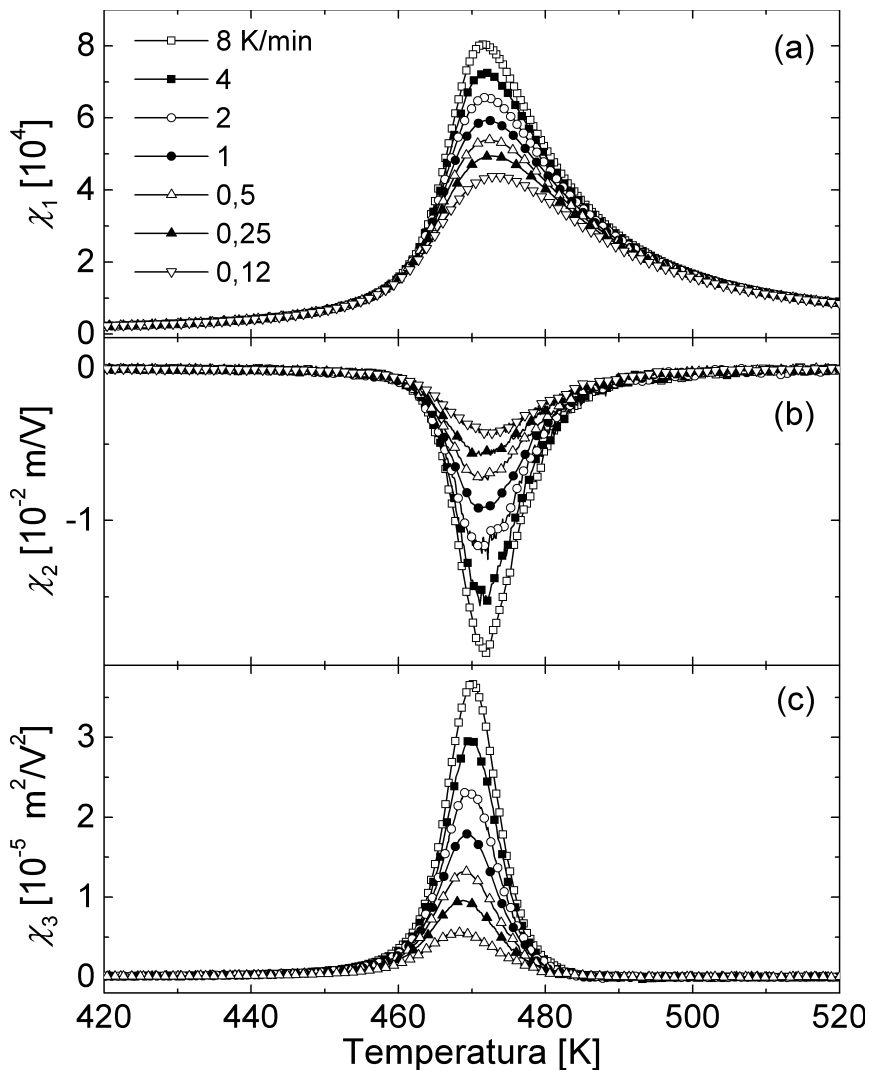


Rys. 24. Temperaturowe zależności liniowej (a), nieliniowej drugiego rzędu (b) i nieliniowej trzeciego rzędu (c) podatności elektrycznej oraz współczynnika  $a_3$  (d) kryształu SBNN 65 dla częstotliwości 31, 100, 317 i 1000 Hz

wartości i osiąga maksimum tuż poniżej  $T_m$  liniowej podatności. Obliczone na podstawie zmierzonych wartości  $\chi_1$  i  $\chi_3$  temperaturowe zależności współczynnika  $a_3$  przedstawiono na rys. 24 d. Otrzymano wyniki, które są praktycznie niezależne

od częstotliwości pola pomiarowego. W tym przypadku brak zależności wynika wprost z braku dyspersji  $\chi_3$  i niewielkiej dyspersji  $\chi_1$ . W przeciwieństwie do SBN i SBN:Cr w przypadku SBNN 65 na temperaturowej zależności współczynnika  $a_3$  brak jest wyraźnego ekstremum odpowiadającego  $T_m$  i obserwowana jest jedynie nieznaczna zależność od temperatury tego współczynnika w fazie paraelektrycznej. Można jednak zauważyć, że w temperaturze odpowiadającej ekstremum temperaturowej zależności  $\chi_3$  na zależności  $a_3(T)$  występuje punkt przegięcia.

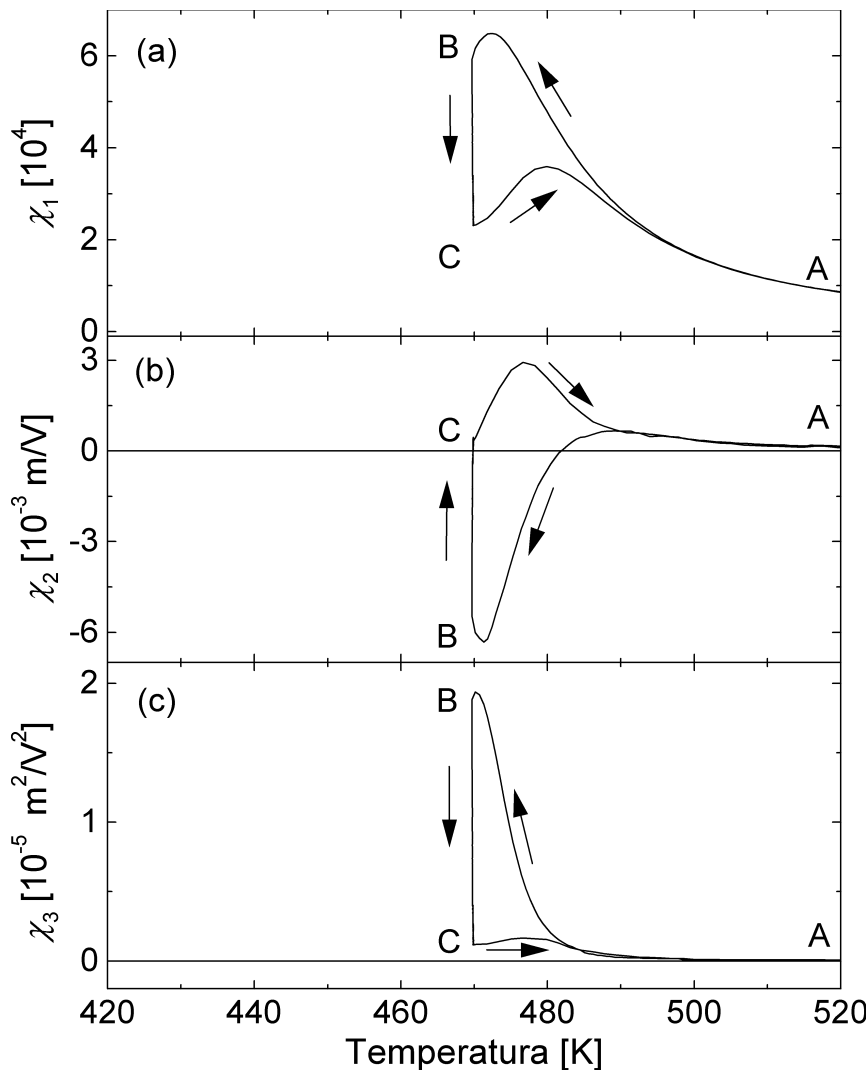
Jedną ze wspólnych cech relaksorów jest występujący w nich proces starzenia, uwidaczniający się przez czasową zmianę podatności elektrycznej w stałej temperaturze lub mogący wpływać na zależność wartości podatności w danej temperaturze od szybkości zmiany temperatury. Proces starzenia liniowej podatności występuje między innymi w takich relaksorach, jak PMN,  $(\text{PMN})_{1-x} - (\text{PbTiO}_3)_x$ ,  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$  (PLZT) [116]. Obserwowano go również w kryształach SBN [117—119]. W relaksorach procesowi starzenia może ulegać też nieliniowa podatność elektryczna trzeciego rzędu. Efekt taki został zaobserwowany w ceramice PLZT 9/65/35 [61]. Niezwykle silny proces starzenia występuje również w kryształach SBNN 65. Na rys. 25 przedstawiono temperaturowe zależności liniowej i nieliniowych podatności SBNN 65 zmierzone w procesie chłodzenia z różnymi szybkościami zmiany temperatury. Efekt starzenia jest szczególnie wyraźny w otoczeniu temperatury przejścia fazowego zarówno w fazie ferroelektrycznej, jak i w fazie paraelektrycznej. Zmniejszenie szybkości chłodzenia z  $8 \text{ Kmin}^{-1}$  do  $0,12 \text{ Kmin}^{-1}$  powoduje dwukrotne zmniejszenie wartości liniowej podatności elektrycznej w pobliżu  $T_m$  (rys. 25 a). Jeszcze większy wpływ ma szybkość zmiany temperatury na wartości nieliniowych podatności elektrycznych drugiego i trzeciego rzędu. W przypadku  $\chi_2$  zmiana ta jest ponadczterokrotna (rys. 25 b), natomiast w przypadku  $\chi_3$  zmniejsza się ponadsześciokrotnie (rys. 25 c). Tego typu rezultaty świadczą o tym, że w pobliżu przejścia fazowego SBNN 65 znajduje się w stanie nierównowagi. Dochodzenie do stanu równowagi może być obserwowane podczas izotermicznego pomiaru podatności elektrycznych. Procedurę stosowaną w czasie takiego pomiaru przedstawiono na rys. 26. Pierwszym krokiem było schładzanie ze stałą szybkością  $2 \text{ Kmin}^{-1}$  próbki od temperatury powyżej  $T_m$  do wybranej temperatury  $T_a$  (krzywe AB). Następnie w temperaturze  $T_a$  próbka pozostawała dziesięć godzin (krzywe BC). Ostatnim krokiem było ponowne ogrzewanie próbki ze stałą szybkością  $2 \text{ Kmin}^{-1}$  (krzywe CA). Krzywe BC odpowiadają procesowi izotermicznego starzenia w wybranej temperaturze  $T_a$ . Pomiary według przytoczonego schematu przeprowadzono dla wybranych temperatur w zakresie  $T_m - 20 \text{ K} < T_a < T_m + 20 \text{ K}$ . Czasową zależność liniowej i nieliniowych podatności elektrycznych w temperaturze  $T_a = 469,9 \text{ K}$  przedstawiono na rys. 27. Jak z niego wynika, nawet czas wynoszący dziesięć godzin jest niewystarczający do osiągnięcia równowagi przez badany kryształ w tej temperaturze. Liniowa podatność elektryczna prezentowana na rys. 27 a przez cały ten czas ulega stopniowym zmianom. Szczególnie interesująca jest czasowa zmiana



Rys. 25. Temperaturowe zależności liniowej (a), nieliniowej drugiego rzędu (b) i nieliniowej trzeciego rzędu (c) podatności elektrycznej kryształu SBNN 65 dla różnych szybkości chłodzenia.  $f = 1$  kHz

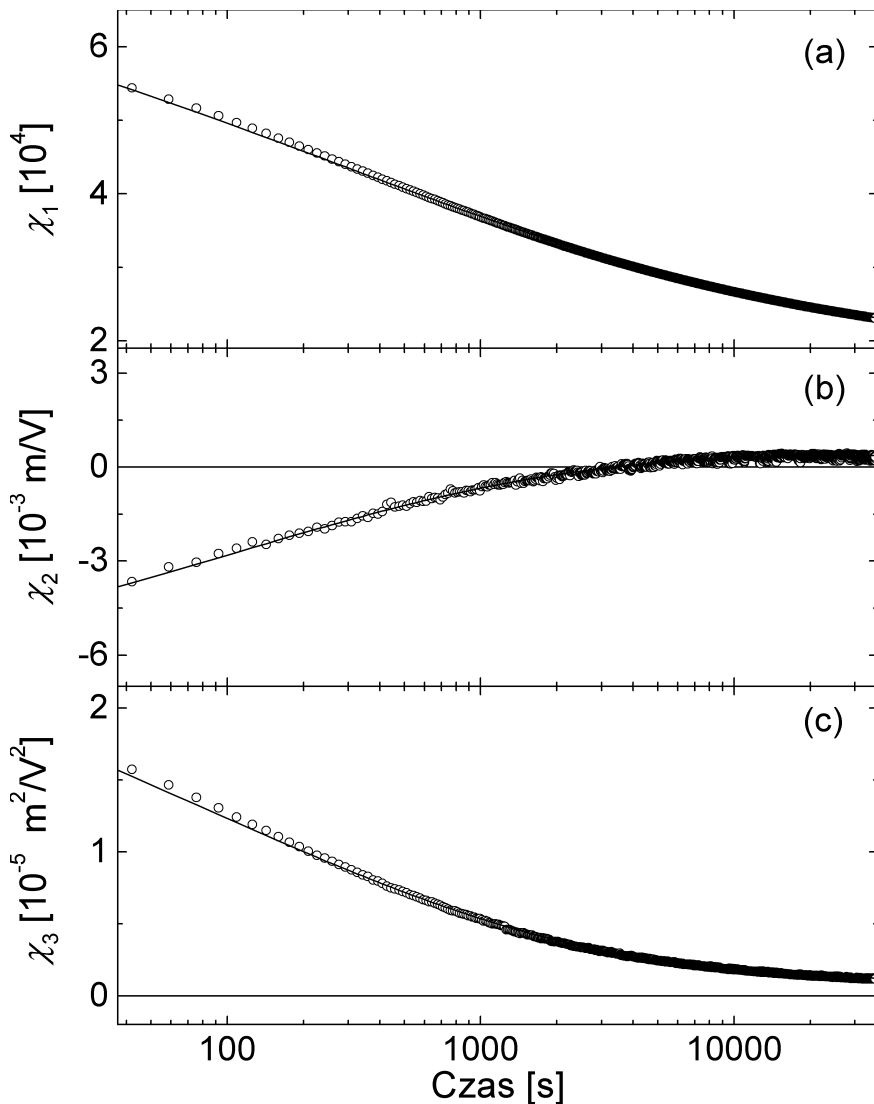
nieliniowej podatności elektrycznej drugiego rzędu (rys. 27 b), ponieważ podatność ta zmienia nie tylko swą wartość bezwzględną, lecz także swój znak. Oznacza to, że wypadkowa polaryzacja próbki początkowo ulega zmniejszeniu aż do całkowitego zaniku, a następnie spontanicznie powstaje o zwrocie przeciwnym do pierwotnego. Efekt ten jest wyraźnie widoczny w pobliżu  $T_m$ . Należy przypomnieć, że badany kryształ w obu fazach ma symetrię tetragonalną i dlatego występująca w nim polaryzacja może zmieniać jedynie swą wartość i zwrot, nie





Rys. 26. Liniowa (a), nieliniowa drugiego rzędu (b) i nieliniowa trzeciego rzędu (c) podatność elektryczna kryształu SBNN 65 podczas cyklu pomiarowego procesu starzenia w temperaturze  $T_a = 469,9$  K

może natomiast zmieniać swego kierunku. Zmiana wartości wypadkowej polaryzacji badanego kryształu może być wynikiem ewolucji obszarów polarnych w fazie paraelektrycznej oraz zmian struktury domenowej w fazie ferroelektrycznej. Tak więc starzenie kryształu SBNN 65 jest związane ze zmianami jego stanu polarnego. Również nieliniowa podatność elektryczna trzeciego rzędu podlega procesowi starzenia (rys. 27 c). W przeciwieństwie do podatności elektrycznej drugiego rzędu nie zmienia ona swego znaku podczas tego procesu. Nie oczekuje się



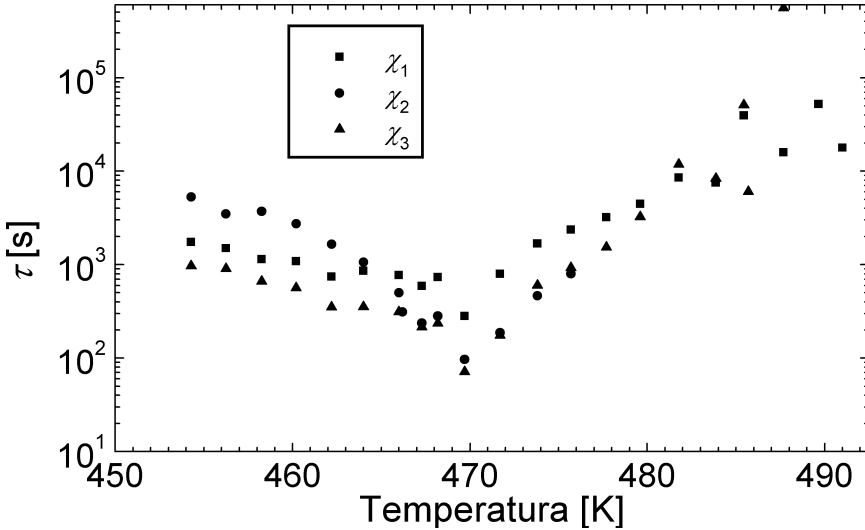
Rys. 27. Czasowa zależność liniowej (a) i nieliniowych podatności drugiego (b) i trzeciego (c) rzędu kryształu SBNN 65 w temperaturze  $T_a = 469,9$  K dla częstotliwości pola pomiarowego  $f = 1000$  Hz. Na rysunku zaznaczono co trzeci punkt pomiarowy

jednak takiej zmiany znaku  $\chi_3$  ponieważ oznaczałaby zależną od czasu zmianę charakteru przejścia fazowego.

Do matematycznego opisu czasowych zależności podatności elektrycznych mogą być użyte różne funkcje [120]. Jeśli chodzi o omawiany kryształ, to najlepsze jest następujące równanie:

$$\chi(t) = \chi_{\infty} + \Delta\chi \exp(-(t/\tau)^{\beta}) \quad (34)$$

w którym  $\chi_{\infty}$  jest równowagową wartością podatności dla czasu dążącego do nieskończoności,  $\Delta\chi$  — całkowitą zmianą podatności w procesie starzenia, natomiast  $\tau$  to czas relaksacji tego procesu. W równaniu tym występuje również wykładnik  $\beta$ , który „rozciąga” funkcję eksponencjalną. Z tego powodu w literaturze anglojęzycznej równanie (34) jest określane jako *stretched exponential law* [120]. Nie należy mylić występującego w nim wykładnika z wykładnikiem krytycznym  $\beta$ . Niestety, czasem zdarzają się tego typu pomyłki [121]. W przypadku kryształu SBNN 65 zarówno dla liniowej, jak i nieliniowych podatności elektrycznych drugiego i trzeciego rzędu estymowane na podstawie izotermicznych pomiarów procesu starzenia wartości wykładnika  $\beta$  oscylują w przedziale od 0,3 do 0,4 i nie wykazują wyraźnej temperaturowej zależności. Linie ciągłe na rys. 27 przedstawiają dopasowanie funkcji (34) do danych eksperymentalnych. Dla wszystkich czasowych zależności podatności elektrycznych dopasowanie to jest bardzo dobre.



Rys. 28. Temperaturowe zależności czasów relaksacji, procesów starzenia liniowej i nieliniowych podatności drugiego i trzeciego rzędu kryształu SBNN 65 dla  $f = 1000$  Hz

Na rys. 28 pokazano temperaturową zależność czasów relaksacji  $\tau$  procesów starzenia liniowej i nieliniowych podatności elektrycznych drugiego i trzeciego rzędu dla częstotliwości pola pomiarowego  $f = 1000$  Hz. W bezpośrednim sąsiedztwie przejścia fazowego czasy te są rzędu  $10^2$  s. Jednak w miarę oddalania się od przejścia fazowego obserwowane jest wielokrotne ich wydłużenie. Dwadzieścia stopni powyżej przejścia fazowego czasy relaksacji procesów starzenia dochodzą do  $10^5$  s. Temperaturowe zależności czasów relaksacji mogą pomóc w zrozumieniu, dlaczego

podczas pomiarów z różnymi szybkościami zmiany temperatury największe efekty starzenia wszystkich podatności są obserwowane w pobliżu temperatury przejścia fazowego (rys. 25). Dzięki zmniejszeniu szybkości zmiany temperatury kryształ ma więcej czasu na dochodzenie do stanu równowagi. Krótsze czasy relaksacji w pobliżu temperatury przejścia fazowego umożliwiają większe zmiany podatności w danym czasie. Jednak dochodzenie do równowagi może być obserwowane jedynie w sytuacji, gdy czas relaksacji tego procesu nie przekracza czasu eksperymentu. Kilkanaście stopni od temperatury przejścia fazowego zmiany podatności wywołane procesami starzenia, o czasach relaksacji wielokrotnie przekraczających czas eksperymentu (10 godz.), były rejestrowane tylko w niewielkim stopniu. Na zakończenie można dodać, że funkcja (34) stosowana do opisu czasowych zależności liniowej i nieliniowych podatności elektrycznych kryształu SBN 65 w najlepszy sposób opisywała również czasowe zależności części rzeczywistej i urojonej liniowej podatności elektrycznej kryształów SBN 61:Ce i SBN 61:Cr [117] oraz SBN 75 [119].

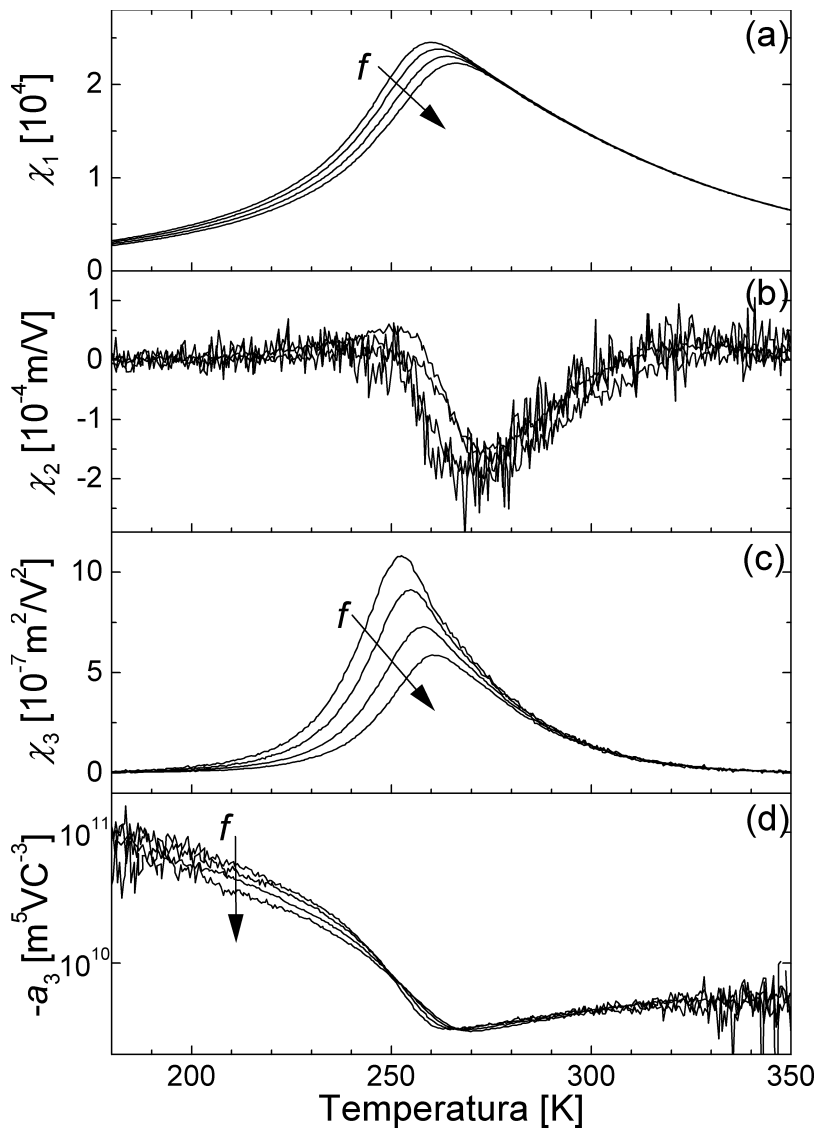
## 6.5. PMN

Niobian magnezowo-ołowiowy  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN) jest klasycznym przykładem ferroelektrycznego relaksora kanonicznego [32], ma bowiem podstawową cechę kanonicznych relaksorów, której brak kryształom na bazie SBN. W niobianie magnezowo-ołowiowym makroskopowe strukturalne przejście fazowe nie występuje spontanicznie. W całym zakresie temperatury PMN ma symetrię regularną [122]. Jest to jednak średnia symetria kryształu na poziomie makroskopowym. Na poziomie mikroskopowym zaś w PMN mogą występować nanoobszary polarne o symetrii romboedrycznej  $R3m$  [123]. Na temperaturowych zależnościach liniowej podatności elektrycznej PMN jest obserwowane charakterystyczne dla relaksorów kanonicznych maksimum. Temperatura  $T_m$ , w której ono występuje, oraz jego wysokość silnie zależą od częstotliwości pola pomiarowego. W przeciwieństwie jednak do wcześniej omawianych kryształów maksimum to nie jest związane z makroskopowym przejściem fazowym.

Wcześniej podejmowano próby wyjaśnienia natury właściwości kryształu PMN, opierając się na badaniach jego nieliniowej odpowiedzi dielektrycznej. Na podstawie tych badań jedynie w zakresie temperatury od 220 K do 320 K sugerowano występowanie ostrego maksimum na zależności  $a_3(T)$  w temperaturze 220 K [41, 59]. Temperatura ta odpowiadałaby temperaturze zamrażania obszarów polarnych  $T_f$  w PMN [37, 124]. Tego typu temperaturowa zależność  $a_3$  wskazywałaby na stosowalność sferycznego modelu, przypadkowych wiązań i bezładnych pól relaksorów ferroelektrycznych (SRBRF) [105]. Jednak sugerowana obecność ekstremum na zależności  $a_3(T)$  w temperaturze  $T_f$  została zanegowana przez innych

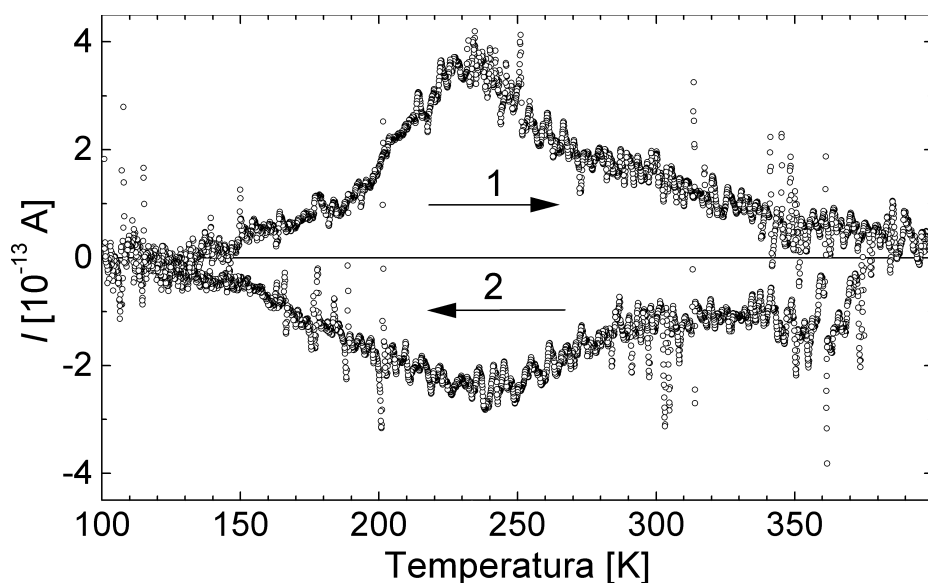
badaczy [10]. Wobec tego wystąpiła konieczność dalszych badań nieliniowej odpowiedzi dielektrycznej, mających na celu wyznaczenie temperaturowej zależności współczynnika  $a_3$  zarówno powyżej, jak i poniżej temperatury  $T_f$ .

Na rys. 29 przedstawiono temperaturowe zależności liniowej i nieliniowych podatności elektrycznych oraz współczynnika  $a_3$  kryształu PMN o orientacji [100].



Rys. 29. Temperaturowa zależność liniowej (a), nieliniowej drugiego rzędu (b), trzeciego rzędu (c) podatności elektrycznej i współczynnika  $a_3$  (d) kryształu PMN. Częstotliwości pola pomiarowego wynosiły: 31, 90, 319, 1000 Hz

Liniowa podatność (rys. 29 a) ma takie cechy typowe dla ferroelektrycznych relaksorów, jak: silna dyspersja poniżej temperatury  $T_m$ , brak dyspersji powyżej temperatury  $T_m$  dla maksymalnej częstotliwości pomiarowej, wzrost  $T_m$  z równoczesnym zmniejszaniem wartości liniowej podatności w tej temperaturze wraz ze zwiększaniem częstotliwości pola pomiarowego. Pewnym zaskoczeniem może być niezerowa wartość nieliniowej podatności drugiego rzędu (rys. 29 b). Świadczy ona o niezerowej wypadkowej polaryzacji badanego kryształu, który nie był polaryzowany i powinien wykazywać makroskopowo symetrię regularną, wykluczającą obecność takiej polaryzacji. Potwierdzeniem spontanicznego powstawania wypadkowej polaryzacji w kryształach PMN [100] są wyniki pomiaru prądów termicznie stymulowanych dla tego kryształu (rys. 30). Pomiarzy zostały wykonane na próbce „dziewiczej” przed przeprowadzeniem pomiarów liniowej i nieliniowej odpowiedzi dielektrycznej. Zarówno przed pomiarami, jak i w trakcie pomiarów prądu stymulowanego termicznie nie przykładano do próbki żadnego pola elektrycznego. Widoczna na rys. 30 zmiana kierunku przepływającego prądu w zależności od kierunku zmian temperatury świadczy o tym, że obserwowany był efekt piroelektryczny. Jest to więc drugi dowód na to, że w kryształach PMN [100] spontanicznie pojawia się wypadkowa polaryzacja. Oszacowana na podstawie analizy prądu termicznie stymulowanego wartość wypadkowej polaryzacji kryształu PMN  $7 \times 10^{-5} \text{ Cm}^{-2}$  jest znacznie mniejsza od wartości polaryzacji spontanicznej ferroelektryków. Jest ona również dużo mniejsza od wypadkowej polaryzacji kryształów SBN (rys. 17). Należy jednak pamiętać o tym, że w przypadku PMN pola-



Rys. 30. Temperaturowe zależności prądu termicznie stymulowanego dla kryształu PMN otrzymane w procesie grzania (1) i chłodzenia (2)

ryzacja ta nie ma swego źródła w nieskompensowanej ferroelektrycznej strukturze domenowej, tak jak to miało miejsce w kryształach SBN. Wypadkowa polaryzacja kryształu PMN [100] odzwierciedla niezerową średnią polaryzację w kierunku [100] nanoobszarów polarnych spontanicznie występujących w tym kryształach. Temperaturowa zależność  $\chi_2$  pokazuje, że szczególnie duża wypadkowa polaryzacja obszarów polarnych występuje powyżej temperatury  $T_m$ .

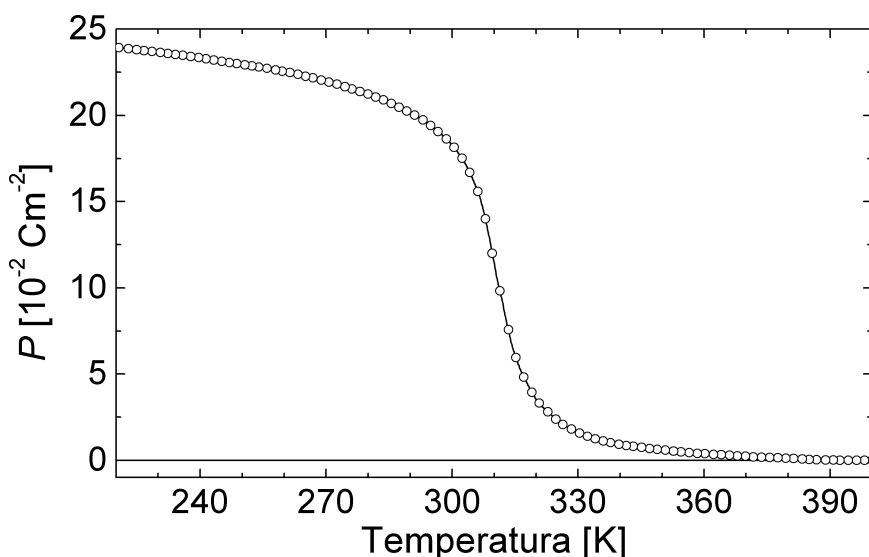
Prezentowane na rys. 29 c temperaturowe zależności nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu wykazują znacznie silniejszą zależność od częstotliwości pola pomiarowego, niż to miało miejsce w przypadku liniowej podatności. Dla poszczególnych częstotliwości pomiarowych w całym zakresie temperatury  $\chi_3$  ma dodatnie wartości i osiąga maksimum tuż poniżej  $T_m$  obserwowanej dla liniowej podatności. Używając wartości podatności  $\chi_1$  i  $\chi_3$ , obliczono współczynnik  $a_3$  (rys. 29 d). Współczynnik ten, podobnie jak w przypadku wcześniej omawianych relaksorów, ma w całym zakresie temperatury wartości ujemne. Powyżej  $T_m$  wykazuje słabą temperaturową zależność. W pobliżu  $T_m$  obserwowane jest ekstremum, natomiast poniżej tej temperatury  $a_3$  zmienia się w sposób ściśle monotoniczny. Nie ma żadnej anomalii na zależności  $a_3(T)$  w pobliżu temperatury  $T_p$ , jak przewiduje model SRBRF. Tym samym zostały potwierdzone wyniki prezentowane w pracy [10]. Należy zaznaczyć, że zgodność dotyczy wartości bezwzględnej współczynnika nieliniowości  $a_3$ . We wspomianej pracy zaprezentowano jedynie wartości bezwzględne współczynnika  $a_3$ . Tym samym nie ma możliwości porównania znaków tego współczynnika.

## 6.6. PLZT

Roztwory stałe cyrkonianu ołowianego i tytanianu ołowiu domieszkowane lantanem ( $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x$ )( $\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y}$ ) $\text{O}_3$  (PLZT  $x/y/(1-y)$ ) [33] do tej pory otrzymywano jedynie w postaci ceramicznej. Jednak ze względu na to, że ten materiał jest wzorcowym relaksorem kanonicznym o wielu zastosowaniach praktycznych [125] w niniejszej pracy zdecydowano się na przedstawienie nieliniowych właściwości dielektrycznych ceramiki o składzie chemicznym 9/65/35. Zgodnie z diagramem fazowym [33], sieć krystaliczna tej ceramiki w temperaturze pokojowej wykazuje symetrię romboedryczną. Należy jednak zwrócić uwagę na to, że faza ferroelektryczna o symetrii romboedrycznej nie występuje w tym materiale spontanicznie [126], może być natomiast wyindukowana przez stałe pole elektryczne. Pole elektryczne o natężeniu  $E = 800 \text{ kV m}^{-1}$  jest wystarczające do powstania takiej fazy [59, 127]. W celu porównania wpływu indukowanej fazy ferroelektrycznej na liniowe i nieliniowe właściwości dielektryczne ceramiki PLZT 9/65/35 pomiary przeprowadzono w procesie grzania zarówno dla próbek niespolaryzowanych, jak

i uprzednio spolaryzowanych. W celu wyindukowania fazy ferroelektrycznej do próbki przykładano stałe pole elektryczne o natężeniu  $E = 800 \text{ kVm}^{-1}$  w temperaturze 400 K przez 30 min, a następnie w obecności tego pola próbkę schładzano z szybkością  $\dot{T} = 5 \text{ Kmin}^{-1}$  do temperatury 220 K.

Na rys. 31 przedstawiono temperaturową zależność polaryzacji ceramiki PLZT 9/65/35 wyindukowanej pod wpływem stałego pola elektrycznego. Polaryzację obliczono, analizując prąd stymulowany termicznie, zmierzony podczas pierwszego procesu grzania po uprzednim procesie polaryzowania próbki. Polaryzacja ta gwałtownie zmniejsza się w pobliżu temperatury 310 K. Jednak aż do temperatury 400 K jest obserwowany charakterystyczny dla ferroelektrycznych relaksorów „ogon” polaryzacji. Ponieważ obserwowana polaryzacja była związana z wyindukowaną fazą ferroelektryczną po termicznej depolaryzacji próbki podczas pierwszego procesu grzania w kolejnych procesach grzania i chłodzenia, nie obserwowano jej już.



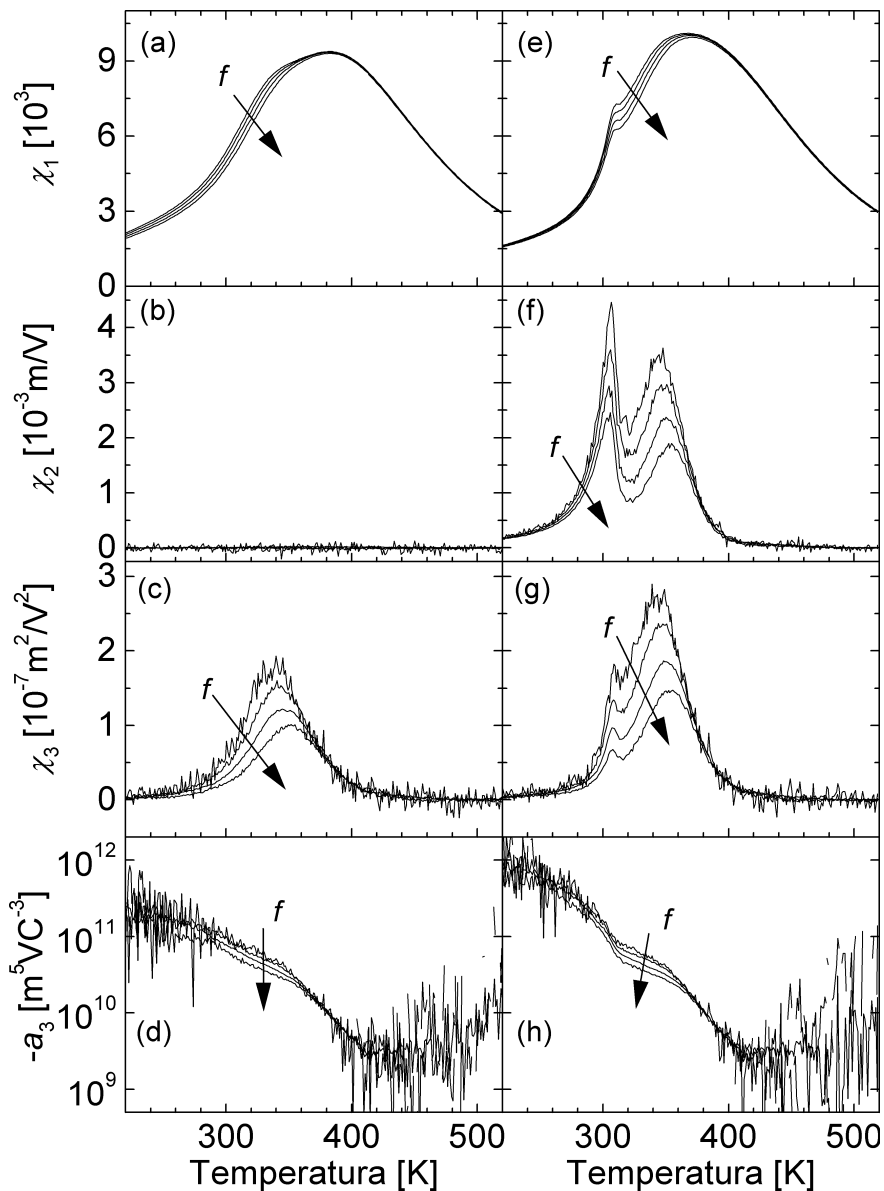
Rys. 31. Temperaturowa zależność polaryzacji wyindukowanej w ceramice PLZT 9/65/35. Na rysunku zaznaczono co dwudziesty punkt pomiarowy

Podczas pomiarów liniowej i nieliniowej podatności elektrycznych stosowano pole pomiarowe o amplitudzie  $10 \text{ kVm}^{-1}$  i częstotliwościach: 31, 90, 316, 1000 Hz. Wyniki pomiarów uzyskane w procesie grzania przedstawiono na rys. 32 a—d dla próbki niespolaryzowanej i na rys. 32 e—h dla próbki spolaryzowanej.

Na temperaturowych zależnościach liniowej podatności elektrycznej spolaryzowanej próbki jest widoczna wyraźna anomalia w temperaturze  $T_f = 307 \text{ K}$  niezależnej od częstotliwości pola pomiarowego. Anomalia ta jest związana z zaniem wyindukowanej z użyciem pola elektrycznego fazy ferroelektrycznej (rys. 32 e). Temperatura  $T_f$  jest o sześćdziesiąt stopni niższa od temperatury  $T_m$  dla



częstotliwości 31 Hz. W przypadku próbki niespolaryzowanej w temperaturze  $T_f$  brak jest podobnej anomalii (rys. 32 a), ponieważ pojawia się ona wraz z zanikiem wyindukowanej fazy ferroelektrycznej.



Rys. 32. Temperaturowe zależności liniowej i nieliniowych podatności elektrycznych oraz współczynnika nieliniowości  $a_3$  ceramiki PLZT 9/65/35 niespolaryzowanej — a, b, c, d, i spolaryzowanej — e, f, g, h

Niezerowa wartość nieliniowej podatności elektrycznej drugiego rzędu  $\chi_2$  (rys. 32 f) potwierdza obecność niezerowej wypadkowej polaryzacji, będącej wynikiem procesu polaryzowania próbki. Na temperaturowej zależności  $\chi_2$  widoczne są dwa maksima. Pierwsze z nich, wyższe i bardziej ostre, występuje w temperaturze  $T_f$ . Odpowiada zanikowi ferroelektrycznego uporządkowania dalekiego zasięgu. Z kolei drugie, rozmyte maksimum, jest związane ze zmniejszaniem uporządkowania obszarów polarnych pozostałych po zaniku fazy ferroelektrycznej. Maksimum to obserwuje się poniżej temperatury  $T_m$ , w której liniowa podatność elektryczna osiąga maksimum. Położenie pierwszego maksimum nie zależy od częstotliwości pola pomiarowego. Natomiast drugie maksimum przesunęte jest w kierunku wyższych temperatur wraz ze wzrostem częstotliwości pola pomiarowego. Zachowanie to jest analogiczne do zachowania maksimum liniowej podatności elektrycznej. Należy zauważyć, że  $\chi_2$  całkowicie zanika powyżej temperatury  $T_m$ . Oznacza to brak wypadkowej polaryzacji próbki, jednak nie wyklucza obecności w dalszym ciągu obszarów polarnych, które mają skompensowaną wypadkową polaryzację. Można zauważyć, że temperatura zaniku  $\chi_2$  jest zgodna z temperaturą, w której zanika „ogon” polaryzacji próbki (rys. 31). Zgodność ta oznacza, że mierzona nieliniowa podatność elektryczna drugiego rzędu jest związana z wypadkową polaryzacją wyindukowaną stałym polem elektrycznym. Dla próbki niespolaryzowanej nie obserwowano mierzalnej wartości  $\chi_2$  (rys. 32 b). Świadczy to o tym, że ceramika PLZT 9/65/35, pomimo obecności obszarów polarnych, nie ma niezerowej wypadkowej polaryzacji. Obecność stałego pola elektrycznego w procesie chłodzenia ceramiki nie powoduje powstawania nowych obszarów polarnych, a jedynie porządkowanie już istniejących.

Na rys. 32 c i g przedstawiono temperaturową zależność nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu  $\chi_3$ . Podatność ta jest mierzalna zarówno przed spolaryzowaniem próbki, jak i po jej spolaryzowaniu. Podobnie jak dla wcześniej omawianych kryształów wykazujących właściwości relaksorowe, również w przypadku ceramiki PLZT 9/65/35  $\chi_3$  jest dodatnie w całym zakresie temperatur zarówno dla próbki spolaryzowanej, jak i niespolaryzowanej. Natomiast po procesie polaryzowania na temperaturowej zależności  $\chi_3$  pojawia się dodatkowa anomalia. Podobnie jak w przypadku liniowej podatności elektrycznej, dodatkowa anomalia związana z zanikiem fazy ferroelektrycznej występuje w temperaturze 307 K. Temperatura, w której występuje ta anomalia, jak w przypadku  $\chi_1$  i  $\chi_2$ , nie zależy od częstotliwości pola pomiarowego, ale, podobnie jak w przypadku  $\chi_2$ , położenie drugiego maksimum, występującego poniżej  $T_m$ , przesunęte jest wraz ze wzrostem częstotliwości pola pomiarowego w kierunku wyższych temperatur.

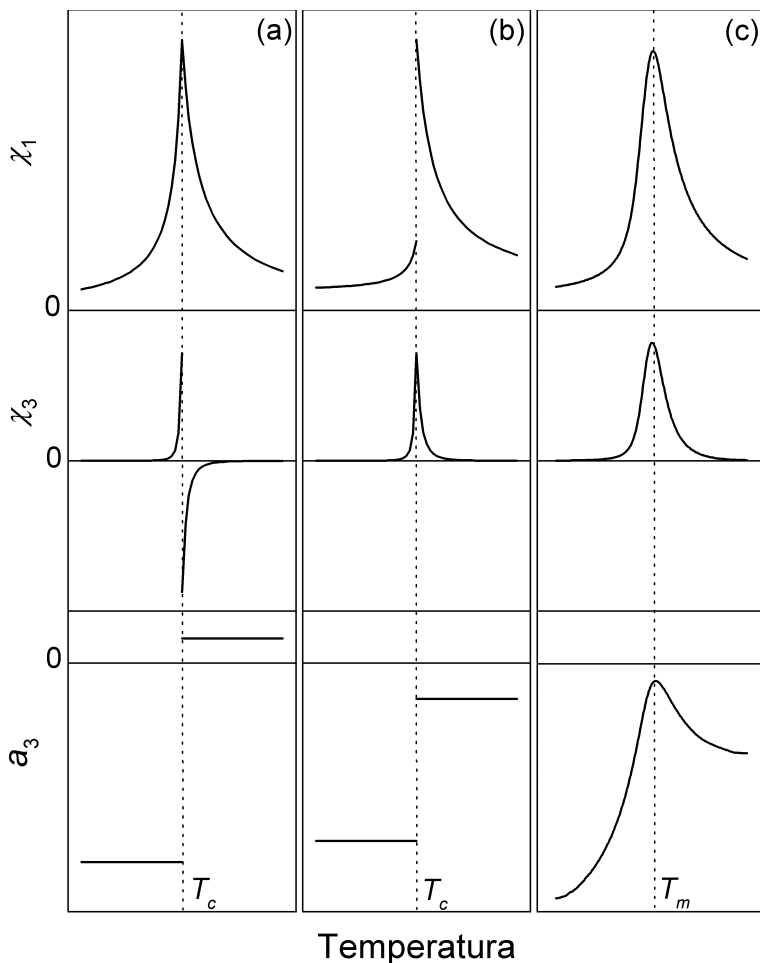
Temperaturowe zależności współczynnika  $a_3$  ceramiki PLZ 9/65/35 przedstawiono na rys. 32 d dla próbki niespolaryzowanej i na rys. 32 h dla próbki spolaryzowanej. W obu przypadkach współczynnik  $a_3$  jest ujemny. Poniżej  $T_m$  obserwuje się wzrost jego wartości bezwzględnej wraz z obniżaniem temperatury. Na tych zależnościach nie widać jednak rozbieżności  $a_3$  opisanej równaniem (18), charak-

terystycznej dla szkieł dipolowych. Rozbieżność taka w temperaturze  $T = 253$  K była natomiast sugerowana na podstawie analizy zależności temperaturowej  $a_3$  w zakresie temperatury 300—400 K [59]. Podobnie jak to miało miejsce w przypadku liniowej i nieliniowych podatności elektrycznych, zaobserwowano również wpływ procesu polaryzowania na temperaturową zależność współczynnika  $a_3$ . Poniżej  $T_f$  obserwuje się większe wartości  $a_3$  próbki spolaryzowanej niż niespolaryzowanej. Różnica wartości  $a_3$  w sposób ciągły zmniejsza się w miarę zbliżania się do  $T_f$  i zanika w tej temperaturze, ponieważ proces polaryzowania zmienia uporządkowanie dalekozasięgowe badanej ceramiki jedynie poniżej temperatury  $T_f$ . W wyniku termicznej depolaryzacji w  $T_f$  zanika wyindukowana polem elektrycznym faza ferroelektryczna, co prowadzi do braku istotnych różnic pomiędzy zależnościami  $a_3(T)$  dla próbki spolaryzowanej i niespolaryzowanej powyżej tej temperatury.

## 7. Podsumowanie

Głównym celem pracy było porównanie nieliniowych właściwości dielektrycznych wybranych grup materiałów ferroicznych. Prezentowane tu wyniki pomiarów nieliniowej odpowiedzi dielektrycznej są zgodne z przedstawionymi w rozdziale 4. przewidywaniami teorii termodynamicznej. W przypadku kryształów TGS i LGO są to pierwsze eksperymentalne potwierdzenia przewidywań teorii średniego pola odnośnie do zmiany znaku nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu podczas ciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego. Na podstawie uzyskanych wyników eksperymentalnych oraz wcześniejszych rozważań teoretycznych na rys. 33 przedstawiono schematycznie temperaturowe zależności liniowej i nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu oraz współczynnika  $a_3$ , charakterystyczne dla poszczególnych grup badanych kryształów ferroicznych. Pierwsza kolumna (a) dotyczy materiałów, w których występuje ciągłe ferroelektryczne przejście fazowe. Wykresy w następnej kolumnie (b) są charakterystyczne dla nieciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego, natomiast w kolumnie (c) umieszczono zależności typowe dla ferroelektrycznych relaksorów. Temperaturowe zależności liniowych podatności elektrycznych przedstawiono po to, by stanowiły punkty odniesienia dla temperaturowych zależności nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu oraz współczynnika  $a_3$ . Dla wszystkich omawianych materiałów w temperaturze odpowiadającej maksimum na zależności  $\chi_1(T)$  występują również anomalie na zależnościach  $\chi_3(T)$  i  $a_3(T)$ . Mają one jednak odmienny charakter dla poszczególnych typów materiałów.

Należałoby zacząć od porównania nieliniowych podatności elektrycznych trzeciego rzędu. Pierwszą ich charakterystyczną, wspólną dla wszystkich badanych grup materiałów, cechą jest znacznie ostrzejsza zależność temperaturowa niż liniowej podatności elektrycznej. Zgodnie z przewidywaniami termodynamicznej teorii ferroelektrycznych przejść fazowych, dla ferroelektryków w fazie paraelek-



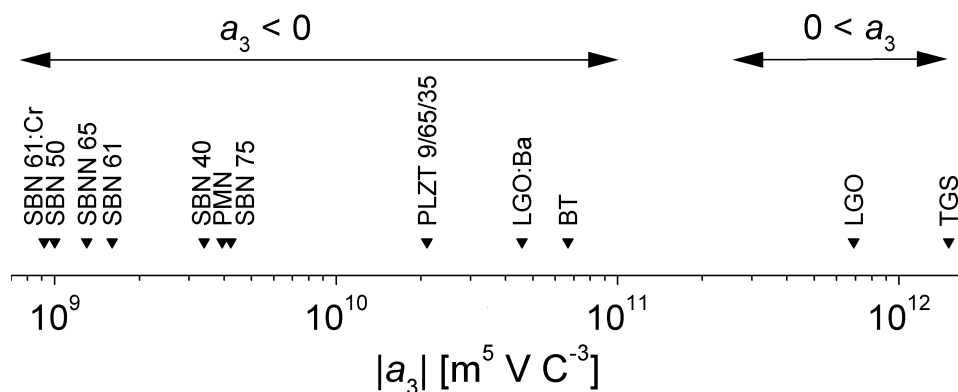
Rys. 33. Schematyczne porównanie liniowej i nieliniowej odpowiedzi dielektrycznej materiałów ferroelektrycznych, w których występuje ciągle (kolumna **a**) lub nieciągle (kolumna **b**) ferroelektryczne przejście fazowe, oraz ferroelektrycznych relaksorów (kolumna **c**)

trycznej jest to zależność typu  $|\tau|^{-4}$  [56]. W przypadku ciągłej ferroelektrycznej przemiany fazowej tego samego typu zależności oczekuje się również w fazie ferroelektrycznej. Z tego powodu  $\chi_3$  zanika bardzo szybko wraz z oddalaniem się od temperatury przejścia fazowego. W przypadku ferroelektrycznych relaksorów temperaturowa zależność  $\chi_3$  nie jest już tak ostra, jednak nadal ostrzejsza od temperaturowej zależności liniowej podatności elektrycznej. Istotnie różnią się natomiast same temperaturowe zależności  $\chi_3$  charakterystyczne dla poszczególnych grup ferroików. W przypadku ciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego  $\chi_3$  jest dodatnie w fazie ferroelektrycznej i osiąga maksimum w pobliżu  $T_c$ , nato-

miast jest ujemne w fazie paraelektrycznej i osiąga minimum w pobliżu  $T_c$  w tej fazie. Ponieważ mierzona nieliniowa podatność elektryczna trzeciego rzędu zmienia się w sposób ciągły, obserwowane jest przejście  $\chi_3$  przez zero pomiędzy tymi ekstremami. Należy podkreślić, że te charakterystyczne cechy temperaturowej zależności  $\chi_3$  zostały zaobserwowane w otoczeniu zarówno ciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego typu porządek-nieporządek, występującego w TGS, jak i typu przesunięcia w germanianie ołowiu. Ponieważ znak  $\chi_3$  wynika z teorii fenomenologicznej, która nie uwzględnia mikroskopowych mechanizmów przejścia fazowego, wobec tego nie może on być zależny od tych mechanizmów. W przeciwieństwie do ciągłego przejścia fazowego, w pobliżu temperatury nieciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego występuje tylko jedno ostre maksimum na zależności  $\chi_3(T)$ . W tym przypadku  $\chi_3$  jest dodatnie zarówno w fazie ferroelektrycznej, jak i paraelektrycznej. Również nieliniowa podatność elektryczna trzeciego rzędu ferroelektrycznych relaksorów jest dodatnia w całym zakresie temperatury. Jednak ekstremum obserwowane na zależności  $\chi_3(T)$  w pobliżu temperatury  $T_m$  jest rozmyte. Ostrzejsze zależności temperaturowe nieliniowych podatności elektrycznych w stosunku do liniowej powodują, zgodnie z równaniem (24), szybko zwiększający się niekorzystny stosunek amplitud wyższych harmonicznych prądu do amplitudy pierwszej harmonicznej. Ponieważ wartości składowych harmonicznych są obliczane w wyniku analizy całkowitego prądu przesunięcia, wyjaśnia to, dlaczego w miarę oddalania się od temperatury  $T_c$  czy  $T_m$  zmniejsza się dokładność pomiaru nieliniowych podatności elektrycznych.

Do porównania nieliniowych właściwości dielektrycznych wybrano również współczynnik  $a_3$ , ponieważ jest on określony dla wszystkich badanych grup materiałów ferroicznych w całym zakresie temperatury jednym wzorem i do jego obliczenia nie są konieczne żadne założenia dotyczące typu przejść fazowych. Zgodnie z teorią skalowania, w przypadku ciągłych ferroelektrycznych przejść fazowych, do opisu których stosuje się teorię LGD, współczynnik ten powinien być stały zarówno w fazie ferroelektrycznej, jak i paraelektrycznej. W temperaturze przejścia fazowego, ciągłego i nieciągłego, doznaje on skokowej zmiany. Zgodnie z równaniem (17), w temperaturze ciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego  $a_3$  zmienia nie tylko swą wartość bezwzględną, lecz także znak. Natomiast w temperaturze nieciągłego przejścia fazowego  $a_3$  zmienia tylko wartość bezwzględną, nie zmieniając swego znaku, i pozostaje ujemny zarówno w fazie ferroelektrycznej, jak i paraelektrycznej. Warto przypomnieć, że dla ciągłego, a także nieciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego omawiany współczynnik  $a_3$  jest w fazie paraelektrycznej równy współczynnikowi nieliniowości  $B$  występującemu w elektrycznym równaniu stanu. Powyżej temperatury  $T_c$  znak  $a_3 = B$  dla obu typów przejść fazowych jest zgodny z założeniami teorii LGD. Podobnie jak w przypadku nieciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego również współczynnik  $a_3$  ferroelektrycznych relaksorów jest ujemny w całym zakresie temperatury. Jednak na zależności  $a_3(T)$  nie ma skokowych zmian, występuje jedynie łagod-

na anomalia z ekstremum w temperaturze zbliżonej do  $T_m$ . Ekstremum to jest charakterystyczne zarówno dla relaksorów kanonicznych, jak i relaksorów, które doznają strukturalnego przejścia fazowego. Jego obecność jest zgodna z przewidywaniami modelu SRBRF. Jednak w żadnym z badanych relaksorów nie zaobserwowano ani rozbieżności, ani nawet ostrego ekstremum na temperaturowej zależności współczynnika  $a_3$  w temperaturze zamrażania. Tym samym zostały zanegowane wyniki dotyczące kryształu PMN, sugerujące taką, wynikającą z modelu SRBRF, rozbieżność [41]. Na rys. 33 dokonano jedynie jakościowego porównania współczynników  $a_3$  różnych grup ferroików, jednak bardzo interesujące jest również ich porównanie ilościowe, które obrazuje rys. 34. Porównano na nim wartości bezwzględne współczynników  $a_3$  w fazie paraelektrycznej w pobliżu temperatury przejścia fazowego ferroelektryków lub temperatury  $T_m$  ferroelektrycznych relaksorów. Prezentowane wartości zmieniają się o ponad trzy rzędy. Największe wartości  $a_3$  mają klasyczne ferroelektryki, w których występuje ciągła ferroelektryczna przemiana fazowa (TGS, LGO). O rząd mniejszą od nich wartość  $|a_3|$  ma również klasyczny ferroelektryk, jednak doznający nieciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego — tytanian baru. Nieco mniejszą wartość  $|a_3|$  ma germanian ołowiu domieszkowany barem, którego charakteru przejścia fazowego nie udało się jednoznacznie określić. Natomiast ferroelektryczne relaksory mają najmniejsze z porównywanych wartości  $|a_3|$ . Również wśród relaksorów obserwuje się znaczne różnice  $|a_3|$ . Największą w tej grupie materiałów wartość  $|a_3|$  ma ceramika PLZT 9/65/35. Prawdopodobnie wynika to z faktu, że jest to materiał powstały na bazie klasycznego ferroelektryka — tytanianu ołowiu, w którym występuje nieciągłe ferroelektryczne przejście fazowe. Pozostałe badane relaksory, o najmniejszych wartościach  $|a_3|$ , nie wywodzą się zaś z klasycznych ferroelektryków. Na rys. 34 ich  $|a_3|$  są skupione blisko siebie. Ale i w tej grupie można zaobserwować pewną regularność. Dotyczy ona kryształów SBN 61, SBN 61:Cr i SBNN 65. Dwa pierwsze kryształy mają ten sam stosunek molowy



Rys. 34. Porównanie wartości bezwzględnych współczynnika  $a_3 = B$  w centrosymetrycznych fazach badanych materiałów w pobliżu  $T_c$  lub  $T_m$

atomów strontu do atomów baru, trzeci zaś — zbliżony. Można więc traktować kryształy SBN 61:Cr i SBNN 65 jako domieszkowane w różny sposób kryształy SBN 61. Jak wcześniej zauważono, domieszki te zwiększają coraz bardziej nieporządek w strukturze SBN 61. Powiększenie tego nieporządku wpływa więc na obniżenie wartości  $|a_3|$  w grupie nieznacznie modyfikowanych względem siebie kryształów. Analogiczna sytuacja miała miejsce w przypadku wprowadzenia domieszki baru do ferroelektrycznego kryształu germanianu ołowiu. Na zakończenie tego porównania warto przypomnieć o znakach współczynników  $a_3$  przedstawionych na rys. 34. Jedynie w przypadku kryształów doznających ciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego (TGS i LGO) były one dodatnie w fazach centrosymetrycznych, natomiast wszystkie pozostałe badane materiały miały ujemne wartości współczynnika  $a_3$ .

O ile porównywane wielkości, takie jak liniowa i nieliniowa trzeciego rzędu podatność elektryczna oraz współczynnik  $a_3$ , miały wyraźne, charakterystyczne cechy w przypadku poszczególnych grup badanych materiałów, o tyle nie można tego powiedzieć o nieliniowej podatności elektrycznej drugiego rzędu. Można nawet pokusić się o stwierdzenie, iż ta podatność jest raczej charakterystyczna dla konkretnej próbki i jej aktualnego stanu (spolaryzowania, termicznej depolaryzacji), a nie dla określonej grupy materiałów ferroicznych. Z tego też powodu nie uwzględniono nieliniowej podatności elektrycznej drugiego rzędu w przeprowadzonym w tym rozdziale porównaniu. Niemniej jednak należy pamiętać, że  $\chi_2$  jest niezwykle przydatne w określaniu stanu polarnego badanych ferroików.



## 8. Zakończenie

Teoretyczne przewidywania dotyczące nieliniowej odpowiedzi dielektrycznej stałych ferroelektryków przez długi czas czekały na eksperymentalną weryfikację. Dzięki zastosowaniu nowej metody pomiarowej między innymi było możliwe zaobserwowanie zmiany znaku nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu w temperaturze ciągłego ferroelektrycznego przejścia fazowego. Nie oznacza to jednak wyczerpania tematyki badawczej. Wręcz przeciwnie. W niniejszej pracy, jak zaznaczono na początku prezentacji wyników eksperymentalnych, skupiono się na analizie jedynie części rzeczywistych liniowej i nieliniowych podatności elektrycznych. Uzyskane wyniki eksperymentalne natomiast zawierają również części urojone. Jedynie w przypadku liniowej podatności elektrycznej istniejące teorie opisują również jej część urojoną. W nieliniowych podatnościach elektrycznych zaś opis teoretyczny dotyczy ich części rzeczywistych. Z tego powodu ograniczono się do prezentacji wyłącznie części rzeczywistych mierzonych podatności. Analiza części urojonych nieliniowych podatności elektrycznych może stać się stymulacją dalszego rozwoju modeli teoretycznych, opisujących nieliniową odpowiedź dielektryczną ferroelektryków. Również analiza nieliniowych podatności wyższych, niż trzeciego, rzędów może pomóc w rozwoju teorii ferroelektrycznych przejść fazowych oraz modeli ferroelektrycznych relaksorów i lepszym zrozumieniu zachodzących w nich procesów. Kolejnym otwierającym się obszarem badań jest analiza wpływu amplitudy pola pomiarowego na liniową i nieliniową odpowiedź dielektryczną ferroelektrycznych relaksorów [128]. Zapoczątkowane tego typu systematyczne badania dały już pierwsze niezwykle interesujące wyniki [94]. Do tej pory badania te miały tylko charakter poznawczy. Chociaż do dnia dzisiejszego nie znaleziono praktycznego zastosowania przestrajania podatności elektrycznej za pomocą zmiennego pola elektrycznego, to jednak można przypuszczać, że również ten efekt znajdzie w przyszłości być może całkiem nieoczekiwane zastosowania.

## 9. Próbki

Niniejsza praca ma charakter eksperymentalny. Jednym z podstawowych warunków jej powstania była dostępność wysokiej jakości kryształów o ściśle określonej orientacji krystalograficznej. W tabeli umieszczono spis użytych kryształów oraz osób, które je udostępniły do badań. W tym miejscu autor pragnie wszystkim wymienionym osobom podziękować. Kolejność kryształów w tabeli jest zgodna z kolejnością prezentowania wyników w niniejszej pracy. Użyta do badań ceramika PLZT 9/65/35 została zsyntezowana przez autora.

Tabela. Spis próbek krystalicznych użytych do pomiarów

Kryształ	Osoba udostępniająca kryształ do badań
TGS	dr K. Ćwikiel, Uniwersytet Śląski w Katowicach
LGO LGO:Ba	dr A. Molak, Uniwersytet Śląski w Katowicach
BT SBN 40 SBN 50 SBN 61 SBN 75	prof. dr hab. J. Dec, Uniwersytet Śląski w Katowicach
SBN:Cr	dr R. Pankrath, Universität Osnabrück
SBNN 65	dr W. Cao, The Pennsylvania State University
PMN	dr B. Dkhil, Ecole Centrale Paris

## Bibliografia

- [1] S. Kielich, *Molekularna optyka nieliniowa*. Warszawa—Poznań: PWN, 1977.
- [2] A. Chełkowski, *Fizyka dielektryków*. Warszawa: PWN, 1979.
- [3] J. Herweg, *Z. Phys.*, **3**, 36 (1920).
- [4] F. Kautzsch, *Z. Phys.*, **29**, 105 (1928).
- [5] B. Sawyer, C.H. Tower, *Phys. Rev.*, **35**, 269 (1930).
- [6] W.J. Merz, *Phys. Rev.*, **91**, 513 (1953).
- [7] E. Fatuzzo, W.J. Merz, *Ferroelectricity*. Amsterdam: North-Holland, 1967.
- [8] H.E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Oxford: Clarendon, 1971.
- [9] J.A. Gonzalo, *Phys. Rev. Lett.*, **21**, 749 (1968).
- [10] A.E. Glazounov, A.K. Tagantsev, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 2192 (2000).
- [11] R.P. Kapsch, M. Diestelhorst, H. Beige, *Ferroelectrics*, **208—209**, 257 (1998).
- [12] Y. Cho, Y. Hiranaga, K. Fujimoto, Y. Wagatsuma, A. Onoe, *Integr. Ferroelectr.*, **61**, 77 (2004).
- [13] K. Tanaka, Y. Kurihashi, T. Uda, Y. Daimon, N. Odagawa, R. Hirose, Y. Hiranaga, Y. Cho, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 3311 (2008).
- [14] P.K. Petrov, N. McN. Alford, *Electronics Lett.*, **37**, 1066 (2001).
- [15] J. Bellotti, E.K. Akdogan, A. Safari, W. Chang, S. Kirchhoefer, *Integr. Ferroelectr.*, **49**, 113 (2002).
- [16] T.S. Kalkur, C. Cotey, K. Chen, S. Sun, *Integr. Ferroelectr.*, **56**, 1123 (2003).
- [17] M. Jain, N.K. Karan, R.S. Katiyar, A.S. Bhalla, F.A. Miranda, F.W. Van-Keuls, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 275 (2004).
- [18] A.B. Kozyrev, V.N. Osadchy, A.S. Pavlov, D.M. Kosmin, *Proceedings of the 34th European Microwave Conference*. Amsterdam, The Netherlands, 13 October 2004 (IEEE, New York, 2004) Vol. 2, s. 813.
- [19] A.A. Bokov, Z.-G. Ye, *J. Mater. Sci.*, **41**, 31 (2006).
- [20] R.E. Newnham, *Am. Mineralogist*, **59**, 906 (1974).
- [21] A. Amnin, R.E. Newnham, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **61**, 215 (1980).

- [22] J. Fousek, V. Janovec, J. Appl. Phys., **40**, 135 (1969).
- [23] S. Miga, J. Dec, M. Pawełczyk, J. Phys.: Condens. Matter, **8**, 8413 (1996).
- [24] S. Miga, J. Dec, J. Appl. Phys., **85**, 1756 (1999).
- [25] M.E. Lines, A.M. Glass, *Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford: Clarendon Press, 1977.
- [26] J. Valasek, Phys. Rev., **19**, 478 (1922).
- [27] G. Burns, Phys. Rev., **123**, 1634 (1961).
- [28] W. Merz, Phys. Rev., **76**, 1221 (1949).
- [29] C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*. Warszawa: PWN, 1999.
- [30] V.K. Wadhawan, Phase Transitions, **3**, 3 (1982).
- [31] L.E. Cross, Ferroelectrics, **76**, 241 (1987).
- [32] G.A. Smolenski, W.A. Isupov, A.I. Agranovskaya, C.N. Popov, Fiz. Tverd. Tela, **2**, 2906 (1960).
- [33] G.H. Heartling, C.E. Land, J. Amer. Ceram. Soc., **54**, 1 (1971).
- [34] H. Vogel, Phys. Z., **22**, 645 (1921).
- [35] G.S. Fulcher, J. Am. Ceram. Soc., **8**, 339 (1925).
- [36] V.V. Kirillov, V.A. Isupov, Ferroelectrics, **5**, 3 (1971).
- [37] V. Westphal, W. Kleemann, M.D. Glinchuk, Phys. Rev. Lett., **68**, 847 (1992).
- [38] M.D. Glinchuk, R. Farhi, J. Phys.: Condens. Matter, **8**, 6985 (1996).
- [39] M.D. Glinchuk, V.A. Stepanovich, J. Phys.: Condens. Matter, **6**, 6317 (1994).
- [40] R. Pirc, B. Tadić, R. Blinc, Phys. Rev. B, **36**, 8607 (1987).
- [41] B. Blinc, J. Dolinšek, A. Gregorovič, B. Zalar, C. Filipič, Z. Kutnjak, A. Levstik, R. Pirc, Phys. Rev. Lett., **83**, 424 (1999).
- [42] R. Pirc, R. Blinc, V. Bobnar, Phys. Rev. B, **63**, 054203 (2001).
- [43] R. Pirc, R. Blinc, Z. Kutnjak, Phys. Rev. B, **65**, 214101 (2002).
- [44] R. Pirc, R. Blinc, V.S. Vikhnin, Phys. Rev. B, **74**, 054108 (2006).
- [45] F. Chu, N. Setter, A.K. Tagantsev, J. Appl. Phys., **74**, 5129 (1993).
- [46] G.A. Samara, E.L. Venturini, Phase Transit., **79**, 21 (2006).
- [47] A.A. Bokov, A. Hilczer, M. Szafranski, Z.-G. Ye, Phys. Rev. B, **184116** (2007).
- [48] Q. Tan, D. Viehland, Phys. Rev. B, **53**, 14103 (1996).
- [49] V.K. Wadhawan, P. Pandit, S.M. Gupta, Mater. Sci. Eng. B, **120**, 199 (2005).
- [50] X. Wei, X. Yao, Int. J. Mod. Phys. B, **20**, 2977 (2006).
- [51] V.O. Sherman, A.K. Tagantsev, N. Setter, D. Iddles, T. Price, J. Appl. Phys., **99**, 074104 (2006).
- [52] A.K. Tagantsev, A.E. Glazounov, Appl. Phys. Lett., **74**, 1910 (1999).
- [53] C.J.F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization*. Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier, 1973.
- [54] A. Dubey, P. Sen, Solid State Commun., **105**, 739 (1998).
- [55] S.S.N. Bharadwaja, E. Hong, S.J. Zhang, L.E. Cross, S. Trolier-McKinstry, J. Appl. Phys., **101**, 104102 (2007).
- [56] S. Ikeda, H. Kominami, K. Koyama, Y. Wada, J. Appl. Phys., **62**, 3339 (1987).
- [57] S. Miga, J. Dec, A. Molak, M. Koralewski, J. Appl. Phys., **99**, 124107 (2006).
- [58] A.K. Tagantsev, A.E. Glazounov, J. Korean Phys. Soc., **32**, S951 (1998).
- [59] Z. Kutnjak, C. Filipič, R. Pirc, A. Levstik, R. Farhi, M.E. Marssi, Phys. Rev. B, **59**, 294 (1999).

- [60] M. Maglione, U.T. Höchli, J. Joffrin, Phys. Rev. Lett., **57**, 436 (1986).
- [61] Z. Kutnjak, C. Filipič, V. Bobnar, A. Levstik, Ferroelectrics, **240**, 273 (2000).
- [62] V. Bobnar, Z. Kutnjak, R. Pirc, R. Blinc, A. Levstik, Phys. Rev. Lett., **84**, 5892 (2000).
- [63] J.-H. Ko, S. Kojima, Jpn. J. Appl. Phys., **41**, 7038 (2002).
- [64] K. Binder, A.P. Young, Rev. Mod. Phys., **58**, 801 (1986).
- [65] M.E. Drougard, R. Landauer, D.R. Young, Phys. Rev., **98**, 1010 (1955).
- [66] J. Hemberger, P. Lunkenheimer, R. Viana, R. Böhmer, A. Loidl, Phys. Rev. B, **52**, 13159 (1995).
- [67] A. Levstik, Z. Kutnjak, C. Filipič, R. Pirc, Phys. Rev. B, **57**, 11204 (1998).
- [68] S. Miga, J. Dec, W. Kleemann, Rev. Sci. Instrum., **78**, 033902 (2007).
- [69] L. Michalski, K. Eckersdorf, *Pomiar temperatury*. Warszawa: WNT, 1986.
- [70] S. Miga, J. Dec, K. Ćwikiel, Phase Transit., **80**, 95 (2007).
- [71] J. Stankowska, A. Czarnecka, Acta Phys. Pol., **A51**, 869 (1977).
- [72] K. Ćwikiel, W. Medycki, J. Stankowski, J. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, **25**, 125 (2004).
- [73] B.T. Matthias, C.E. Miller, J.P. Remeika, Phys. Rev., **104**, 849 (1956).
- [74] R.B. Lal, A.K. Batra, Ferroelectrics, **142**, 51 (1993).
- [75] A. Sawada, Y. Ishibashi, Y. Takagi, J. Phys. Soc. Jpn., **31**, 823 (1971).
- [76] A. Camnasio, J.A. Gonzalo, Solid State Commun., **16**, 1169 (1975).
- [77] R. Cach, A. Jaśkiewicz, R. Lamber, Acta Phys. Pol., **A62**, 249 (1982).
- [78] M. Mierzwa, B. Fugiel, K. Ćwikiel, J. Phys.: Condens. Matter, **10**, 8881 (1998).
- [79] R. Poprawski, Acta Phys. Pol., **A53**, 33 (1977).
- [80] R. Cach, Acta Univ. Wratislaviensis, **LIII** (1084), 125 (1988).
- [81] A. Pawłowski, B. Hilczek, Acta Phys. Pol., **A67**, 673 (1984).
- [82] B. Fugiel, K. Ćwikiel, J. Ziolo, Phys. Rev. B, **36**, 3963 (1987).
- [83] T. Yamada, H. Iwasaki, N. Niizeki, J. Appl. Phys., **43**, 771 (1972).
- [84] H. Iwasaki, S. Miyazawa, H. Koizumi, K. Sugii, N. Niizeki, J. Appl. Phys., **43**, 4907 (1972).
- [85] Y. Iwata, J. Phys. Soc. Jpn., **43**, 961 (1977).
- [86] B.A. Strukov, Ye.V. Siniakov, Ye.P. Maishtchik, K.A. Minaieva, V.G. Monia, O.G. Vlokh, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz., **41**, 692 (1977).
- [87] H. Blumberg, H.D. Kursten, Krist. Tech., **14**, 985 (1979).
- [88] M. Połomska, M. Malinowski, H.H. Otto, Phys. Status Solidi A, **56**, 335 (1979).
- [89] V.P. Avramenko, A.Yu. Kudzin, A.I. Motczanyj, G.H. Cokolanskij, N.V. Tverdochlebov, Ukr. Fiz. Zh., **33**, 291 (1988).
- [90] E. Talik, M. Adamiec, A. Molak, Materials Science—Poland, **24**, 713 (2006).
- [91] R.D. Shannon, Acta Cryst. A, **32**, 751 (1976).
- [92] G. Burns, F.H. Dacol, W. Taylor, Phys. Rev. B, **28**, 2531 (1983).
- [93] E. Gmelin, G. Burns, Phys. Rev. B, **38**, 442 (1988).
- [94] W. Kleemann, S. Miga, J. Dec, Ferroelectrics, **345**, 13 (2007).
- [95] J. Dec, W. Kleemann, V. Bobnar, Z. Kutnjak, A. Levstik, R. Pirc, R. Pankrath, Europhys. Lett., **55**, 781 (2001).
- [96] Y.L. Li, L.E. Cross, L.Q. Chen, J. Appl. Phys., **98**, 064101 (2005).

- [97] Y.L. Wang, A.K. Tagantsev, D. Damjanovic, N. Setter, *Phys. Rev. B*, **73**, 132103 (2006).
- [98] Y.L. Wang, A.K. Tagantsev, D. Damjanovic, N. Setter, V.K. Yarmarkin, A.I. Sokolov, I.A. Lukyanchuk, *J. Appl. Phys.*, **101**, 104115 (2007).
- [99] W. Känzig, *Phys. Rev.*, **98**, 549 (1955).
- [100] D. Meyerhofer, *Phys. Rev.*, **112**, 413 (1958).
- [101] J.A. Gonzalo, J.M. Rivera, *Ferroelectrics*, **2**, 31 (1971).
- [102] J.R. Oliver, R.R. Neurgaonkar, L.E. Cross, *J. Appl. Phys.*, **64**, 37 (1988).
- [103] W. Jiang, W. Cao, X. Yi, H. Chen, *J. Appl. Phys.*, **97**, 094106 (2005).
- [104] M.D. Glinchuk, V.A. Stepanovich, *J. Phys. Condens. Matter*, **10**, 11081 (1998).
- [105] R. Pirc, R. Blinc, *Phys. Rev. B*, **60**, 13470 (1999).
- [106] R.R. Neurgaonkar, W.K. Cory, J.R. Oliver, *Ferroelectrics*, **51**, 3 (1983).
- [107] W.H. Huang, D. Viehland, R.R. Neurgaonkar, *J. Appl. Phys.*, **76**, 491 (1994).
- [108] W. Kleemann, J. Dec, S. Miga, Th. Woike, R. Pankrath, *Phys. Rev. B*, **65**, 220101 (2002).
- [109] R. Pirc, R. Blinc, *Phys. Rev. B*, **76**, 020101 (2007).
- [110] J. Dec, W. Kleemann, Th. Woike, R. Pankrath, *Eur. Phys. J. B*, **14**, 627 (2000).
- [111] Th. Woike, G. Weckwerth, H. Palme, R. Pankrath, *Solid State Commun.*, **102**, 743 (1997).
- [112] J. Dec, W. Kleemann, S. Miga, C. Filipič, A. Levstik, R. Pirc, T. Granzow, R. Pankrath, *Phys. Rev. B*, **68**, 092105 (2003).
- [113] B. Yang, F. Li, J.P. Han, X.J. Yi, H.L.W. Chan, H.C. Chen, W. Cao, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **37**, 921 (2004).
- [114] S. Miga, J. Dec, W. Cao, *Phase Transit.*, **79**, 513 (2006).
- [115] K.S. Rao, T.N.V.K.V. Prasad, A.S.V. Subrahmanyam, J.-H. Lee, J.-J. Kim, S.-H. Cho, *Mater. Sci. Eng.*, **B98**, 279 (2003).
- [116] E.V. Colla, L.K. Chao, M.B. Weissman, *Phys. Rev. B*, **63**, 134107 (2001).
- [117] S. Miga, J. Dec, W. Kleemann, R. Pankrath, *Phys. Rev. B*, **70**, 134108 (2004).
- [118] L.K. Chao, E.V. Colla, M.B. Weissman, D.D. Viehland, *Phys. Rev. B*, **72**, 134105 (2005).
- [119] J. Dec, W. Kleemann, S. Miga, V.V. Shvartsman, T. Łukasiewicz, M. Świr-kowicz, *Phase Trans.*, **80**, 131 (2007).
- [120] F. Alberici, P. Doussineau, A. Levelut, *J. Phys. I France*, **7**, 329 (1997).
- [121] J.F. Scott, *J. Phys. Condens. Matter*, **18**, 7123 (2006).
- [122] P. Bonneau, P. Garnier, G. Calvarin, E. Husson, J.R. Gavarri, A.W. Hewat, A. Morell, *J. Solid State Chem.*, **91**, 350 (1991).
- [123] I.-K. Jeong, T.W. Darling, J.K. Lee, Th. Proffen, R.H. Heffner, J.S. Park, K.S. Hong, W. Dmowski, T. Egami, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 147602 (2005).
- [124] R. Sommer, N.K. Yushin, J.J. van der Klink, *Phys. Rev. B*, **48**, 13239 (1993).
- [125] G.H. Heartling, *Ferroelectrics*, **75**, 25 (1987).
- [126] C.N.W. Darlington, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **113**, 63 (1989).
- [127] S. Miga, K. Wójcik, *Ferroelectrics*, **100**, 167 (1989).
- [128] A.E. Glazounov, A.K. Tagantsev, *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, 8863 (1998).



Seweryn Miga

Nonlinear dielectric properties of selected ferroic crystals

### Summary

The development of modern electronics bases on the usage of the materials of refined properties. One of the group of materials displaying such properties are smart materials. In contrast to traditional materials, the smart ones change their properties under the influence of external forces. Owing to that, they simultaneously perform the function of a sensor and actuator. The sine qua non of having such properties is the appearance of nonlinear effects.

The work involves the results of measurements and analyses of nonlinear dielectric properties of a wide range of ferroic crystals. The nonlinear properties of ferroelectrics with continuous or discontinuous ferroelectric phase transitions and ferroelectric relaxors were presented and compared. Among relaxors both canonic relaxors, i.e. the ones in which a spontaneous macroscopic structural phase transition does not take place, and those in which spontaneous phase transitions do occur were considered. The results obtained for ferroelectric crystals confirmed the assumptions of the mean field theory of ferroelectric phase transitions. What was observed was the change of the sign of a third order nonlinear dielectric susceptibility during the continuous ferroelectric phase transition. Such a change was not detected in the case of the discontinuous phase transition. Also, the signs of a third order nonlinear electric susceptibility in respective phases complied with theoretical assumptions. However, in the case of a canonic PMN relaxor the existence of a discrepancy of an  $a_3$  nonlinear coefficient in the freezing temperature was denied. Such a discrepancy resulted from the expectations of the SRBRF model.

The work also showed how the analysis of nonlinear dielectric properties makes it possible to determine the nature of ferroelectric phase transitions.

Besides, an original dynamic method and measurement system allowing for measuring complex nonlinear dielectric susceptibilities is presented.



Северин Мига

## Нелинейные диэлектрические особенности избранных ферроичных кристаллов

### Резюме

Развитие современной электроники опирается, среди прочего, на использование материалов с очень специфическими характеристиками. Одну из групп таких материалов составляют «умные» материалы (англ. smart materials). В противоположность традиционным материалам, они изменяют свои свойства под влиянием внешних воздействий. Благодаря этому они могут одновременно выполнять функцию сенсора и исполнительного элемента. Обязательным условием наличия таких особенностей являются нелинейные эффекты.

Работа включает результаты измерений и анализа нелинейных диэлектрических свойств широкой группы ферроичных кристаллов. В исследовании представлены и сравнены особенности сегнетоэлектриков, в которых наблюдаются I рода или II рода сегнетоэлектрические фазовые переходы, а также сегнетоэлектрических релаксоров. Среди релаксоров для анализа были выбраны как канонические, т.е. такие, в которых не появляются спонтанно макроскопические структурные фазовые переходы, так и такие, в которых спонтанный переход имеет место. Результаты, полученные для сегнетоэлектрических кристаллов, подтвердили предположения теории среднего поля сегнетоэлектрических фазовых переходов. Было замечено изменение знака нелинейной электрической восприимчивости третьего порядка во время сегнетоэлектрического фазового перехода II рода. Знаки в отдельных фазах нелинейной электрической восприимчивости третьего порядка также соотносились с теоретическими гипотезами. Вместе с тем в случае канонического релаксора PMN было оспорено существование расхождений коэффициента нелинейности  $a_3$  в температуре замерзания. Такое расхождение вытекало из предположений модели SRBRF.

Кроме того, в исследовании показано, каким образом анализ нелинейных диэлектрических свойств делает возможным определение характера сегнетоэлектрических фазовых переходов.

В работе также представлены оригинальный динамический метод и измерительная система, дающая возможность произвести измерения комплексных нелинейных электрических восприимчивости.



Redaktorzy  
**Barbara Todos-Burny**  
**Grażyna Wojdała**

Projektant okładki  
**Paulina Tomaszewska-Ciepły**

Redaktor techniczny  
**Barbara Arenhövel**

Korektor  
**Lidia Szumigała**

Copyright © 2009 by  
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego  
Wszelkie prawa zastrzeżone

**ISSN 0208-6336**  
**ISBN 978-83-226-1838-7**

Wydawca  
**Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego**  
**ul. Bankowa 12B, 40-007 Katowice**  
[www.wydawnictwo.us.edu.pl](http://www.wydawnictwo.us.edu.pl)  
e-mail: [wydawus@us.edu.pl](mailto:wydawus@us.edu.pl)

Wydanie I. Ark. druk. 6,0. Ark. wyd. 7,0. Przekazano do łamania w lutym 2009 r. Podpisano do druku w kwietniu 2009 r.  
Papier offset. kl. III, 90 g

Cena 11 zł

Łamanie: Pracownia Składu Komputerowego  
Wydawnictwa Uniwersytetu Śląskiego  
Druk i oprawa: D&D Sp. z o.o.  
ul. Moniuszki 6, 44-100 Gliwice





**Cena 11 zł**

**ISSN 0208-6336**  
**ISBN 978-83-226-1838-7**